

1903.

N. 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT VON

P. A. C. GREEN, L. W. GILBERT, J. C. FÖRCHERSCHEIT, G. UND E. WIEDENMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 12. HEFT 2.

DES GANZEN THEILS III, BANDS 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND UNTERSTÜTZUNG VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postbüchern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.*

(Ausgegeben am 27. August 1903.)

Inhalt.

	Seite
1. E. F. Nichols und G. F. Hull. Über Strahlungsdruck . . .	225
2. Walter Ritz. Zur Theorie der Serienspektren . . .	264
3. O. Lehmann. Plastische, fließende und flüssige Kristalle; erzwungene und spontane Homöotropie derselben . . .	311
4. J. Koenigsberger. Über die Emission von Körpern mit endlichem Absorptionsvermögen . . .	349
5. Zemplén Győz. Über die Anwendung der mechanischen Prinzipie auf reibende Bewegungen (mit einem Anhang über den „Energieumsatz in der Mechanik“) . . .	356
6. Franz Wittmann. Untersuchung und objektive Darstellung von Flaschenbatterie- und Induktionsströmen . . .	373
7. E. Voigt. Über Messungen hoher Spannungen . . .	385
8. C. Runge und J. Precht. Über das Funkenspektrum des Radiums . . .	407
9. L. Zehnder. Über neue Wirkungen bekannter Strahlenarten . . .	413
10. L. Zehnder. Eine einfache Form des Wehneltunterbrechers . . .	417
11. U. Behn und F. Kiebits. Eine indirekte Methode zur Bestimmung der Temperatur von Bädern flüssiger Luft . . .	421
12. A. Pflüger. Über die Farbe der Ionen . . .	430
13. P. Lenard und V. Klatt. Über die Vernichtung der Phosphoreszenzfähigkeit durch Druck . . .	439
14. K. Hahn. Beeinflussen Röntgenstrahlen die Wärmeleitung der Luft? . . .	442
15. Walter Ritz. Über das Spektrum von Kalium . . .	444
16. Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Bemerkung zu einer Arbeit des Hrn. A. Kalähne . . .	447

Manuskripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungberg 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuszeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

hi
A
w
de
ec
R
ha
dn
un

be
je
bi
sa
sin
Li
tic
ac

14

p.

19

Ph

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 12.

1. Über Strahlungsdruck; von E. F. Nichols und G. F. Hull.

(Aus dem englischen Manuskript übersetzt von H. Stein in Gießen.)

Die historische Entwicklung unseres Gegenstandes möge hier übergangen werden, da das Wesentliche schon in der Arbeit von P. Lebedew¹⁾ enthalten ist. Ergänzend bemerken wir nur, daß außer Lebedew²⁾ auch Fitzgerald³⁾ und Hull⁴⁾ den Einfluß des Strahlungsdruckes auf Massen, die dem Newtonschen Gravitationsgesetz unterworfen sind, mit besonderer Rücksicht auf die Abstoßung der Kometenschweife diskutiert haben. In erweiterter Weise ist der Einfluß des Strahlungsdruckes auf kosmische Vorgänge neuerdings von Arrhenius⁵⁾ und Schwarzschild⁶⁾ theoretisch behandelt worden.

Vor dem Internationalen Physiker-Kongreß im Jahre 1901 beschrieb Hr. Lebedew⁷⁾ eine Versuchsanordnung, die er zu jener Zeit zur Messung des Lichtdruckes benutzte. Seine bis dahin erhaltenen Ergebnisse faßt er folgendermaßen zusammen: „Die Resultate der bis jetzt angestellten Messungen sind folgende: das Experiment zeigt, daß ein auffallendes Lichtstrahlenbündel auf ebene absorbierende oder reflektierende Oberflächen Drucke ausübt, die, innerhalb der Beobachtungsfehler, gleich den von Maxwell und Bartoli er-

1) P. Lebedew, Ann. d. Phys. 6. p. 433. 1901.

2) P. Lebedew, Wied. Ann. 45. p. 292. 1892; Astrophys. Journ. 14. p. 155. 1902.

3) G. F. Fitzgerald, Proc. Roy. Soc. Dublin 1884.

4) G. F. Hull, Trans. Astron. Soc. Toronto p. 123. 1901.

5) S. Arrhenius, Königl. Vetenskaps. Akademiens Föreläsningar p. 545. 1900.

6) K. Schwarzschild, Kgl. Bayer. Akad. d. Wissensch. 31. p. 293. 1901.

7) P. Lebedew, Rapports présentés au Congrès International de Physique (2) p. 133. Paris 1900.

rechneten Werten sind.“ In der Abhandlung waren weder eine Schätzung der Beobachtungsfehler noch andere zahlenmäßige Daten gegeben. Leider kamen die Verhandlungen des Pariser Kongresses den Autoren nicht vor der Veröffentlichung ihrer eigenen vorläufigen Versuche in die Hände, ebensowenig war ihnen bis dahin eine Andeutung von der Methode oder den Resultaten von Hrn. Lebedew's Arbeit zu Gesicht gekommen.

Die Autoren¹⁾ veröffentlichten ihre Resultate, die sie bei Messungen des Strahlungsdruckes unter acht verschiedenen Luftdrucken erhalten hatten, in einer vorläufigen Mitteilung an die American Physical Society bei einer Versammlung mit Sektion B der American Association zu Denver am 29. August 1901. Die damals mitgeteilten Resultate ballistischer Beobachtungen des Strahlungsdruckes sind in Tab. I gegeben, wo p den Druck der umgebenden Luft in Millimetern Quecksilber und d das statische Äquivalent des ballistischen Ausschlages der Drehwage angibt. Die Resultate wurden erhalten mit wesentlich denselben Apparaten und Methoden, die auf p. 239 ff. beschrieben sind.

Tabelle I.

p	d	p	d
96,3	19,7	33,4	21,1
67,7	21,0	1,2	20,9
37,9	21,6	0,13	26,8
36,5	22,1	0,08	23,2

Mittel: 22,5

Bilden wir das Produkt aus dem Durchschnittswert des in Zentimetern gemessenen Ausschlages und der Drehwagenkonstanten, so beträgt der Strahlungsdruck:

$$2,25 \cdot 4,65 \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ Dynen.}$$

Die Energie der Strahlung wurde mit einem Bolometer von besonderer Konstruktion²⁾ gemessen (vgl. Fig. 1). Hierbei

1) E. F. Nichols u. G. F. Hull, Science 14. p. 588. 1901; Phys. Rev. 13. p. 298. 1901.

2) E. F. Nichols u. G. F. Hull, Phys. Rev. 13. p. 307. 1901.

wurde die empfindliche Oberfläche einmal durch den Lichtstrahl und einmal durch einen elektrischen Strom von bekannter Stärke auf gleiche Temperatur gebracht. Wenn i die gemessene Stromstärke, r der Bolometerwiderstand ist, so ist $i^2 \cdot r \cdot 10^7$ gleich dem Energiegehalt des Strahles in Erg/Sekunden. Bei den Beobachtungen war $i^2 = 0,75 \text{ Amp.}^2$ und $r = 0,278 \Omega$. Nehmen wir den Reflexionskoeffizienten der Silberschicht der Flügel zu 0,92 an, so ergibt sich der aus der Energie berechnete Druck

$$p = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ Dynen.}$$

Nach Veröffentlichung obiger Resultate wurde ein durch einen Konstruktionsfehler verursachter Irrtum in dem Bolometerwiderstand gefunden. Der korrigierte Wert des Widerstandes ergab $0,221 \Omega$ und somit ist der verbesserte Wert des Druckes

$$p = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ Dynen.}$$

Die Übereinstimmung dieses Resultates mit dem beobachteten Druck ist eine zufällige. Durch Anbringung der später bestimmten notwendigen Korrekturen ergab sich eine Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Druck zu ca. 3 Proz. Ferner belief sich der wahrscheinliche Fehler des Resultates auf etwa den doppelten Betrag.

In diesen Annalen veröffentlichte Hr. Lebedew¹⁾ die Resultate von einer Serie Messungen des Strahlungsdruckes, die umfassender als die früheren Beobachtungen der Autoren war,

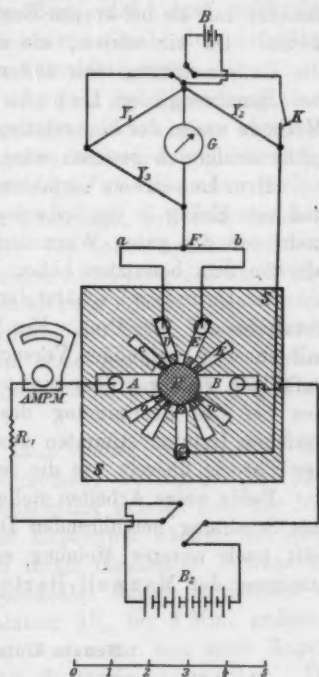


Fig. 1.

1) P. Lebedew, Ann. d. Phys. 6. p. 433. 1901.

Der Hauptunterschied zwischen seiner und unserer Methode liegt darin, daß er sehr dünne Metallflügel in einem hohen Vakuum aufhing, also Maxwells Vorschlag wörtlich befolgte, während wir mit versilberten Glasflügeln bei mäßigen Verdünnungen arbeiteten. Die Einwirkung der Luft bei diesen Drucken wurde sorgfältig und erschöpfend untersucht; wir fanden, daß sie bei kurzen Bestrahlungen vernachlässigt werden könne. Da wir wissen, wie mit dem Grade der Verdünnung die Luftseinwirkung sich ändert, glauben wir bestimmt, daß bei Benutzung der Lebedewschen hohen Vakuen unsere Methode wegen der hier relativ stark auftretenden Luftstörungen nicht erfolgreich gewesen wäre.

Hrn. Lebedews Verfahren mit geschwärzten Flügeln zeigt, daß sein Erfolg in der teilweisen Entfernung der Luftstörungen mehr von der guten Wärmeleitfähigkeit seiner dünnen Flügel als von dem benutzten hohen Vakuum herrührt.

Hr. Lebedew¹⁾ schätzt den möglichen Fehler seines Schlußresultates auf ± 20 Proz. Ein Vergleich von Lebedews Arbeit mit unseren vorläufigen Versuchen scheint zu zeigen, daß seine zufälligen Fehler größer sind, als die unserigen, aber wegen des bei der Bestimmung des Bolometerwiderstandes unterlaufenen Irrtums stimmten unsere Resultate nicht so gut mit der Theorie überein wie die seinigen.

Beide obige Arbeiten stellen hinreichend die *Existenz* einer von Strahlung herrührenden Druckkraft fest, aber keine enthält nach unserer Meinung eine genügende *quantitative* Bestätigung der Maxwell-Bartolischen Theorie.

Neuere Untersuchungen.

I. Druck der Strahlung.

Da wir weder die Luft vollständig entfernen noch ihren Einfluß unter verschiedenen Bedingungen berechnen können, so ist nur dann ein Erfolg zu erwarten, wenn man Apparate und Versuchsanordnung so einrichtet, daß die von der Luft ausgehenden Störungen auf ein Minimum herabgesetzt werden. Die folgenden Überlegungen führten zu einer Methode, mit

1) l. c. p. 457.

welcher die Elimination der Luftstörungen bei den vorliegenden Versuchen praktisch erfüllt war.

1. Die Oberfläche des bestrahlten Flügels soll ein möglichst vollkommener Reflektor sein. Einmal wird hierdurch der Lufteffekt verkleinert, da infolge der geringen Absorption die Temperatur des Flügels nur wenig steigt, während andererseits der Strahlungsdruck vergrößert wird, denn nach der Theorie übt ein vollständig reflektierter Strahl den doppelten Druck aus, wie einer, der ganz absorbiert wird.

2. Bei der Untersuchung, wie sich die Einwirkung eines Strahles auf eine Oberfläche gestaltet, wenn diese von Luft von verschiedenen Drucken umgeben ist, wurde gefunden, daß für gewisse Drucke die Luftstörungen ein Minimum werden.

3. Der Apparat, eine Art Drehwage, soll zwei einander möglichst gleiche Flügel tragen. Sie sollen symmetrisch zur Drehachse aufgehängt und so eingerichtet sein, daß die Kräfte, die von Strahlung und Luftereinwirkung (Saug- oder Druckwirkung an der wärmeren Oberfläche) herrühren, einmal gleichgerichtet sind, das andere Mal aber gegeneinander wirken, wenn durch Umdrehung der Suspension der Sinn des Lufteffectes umgekehrt wird.

4. Der Strahlungsdruck muß seiner Natur nach den maximalen Wert momentan erreichen, wohingegen die Einwirkung der Luft, wie die Beobachtung gezeigt hat, mit Null beginnt und mit der Länge der Exposition wächst; sie steigt erst rasch, dann langsamer zu ihrem maximalen Betrage an, der, wie in einigen Fällen beobachtet wurde, noch nicht erreicht war, wenn die Bestrahlung $2\frac{1}{2}$ bis 3 Min. gedauert hatte. Bei hohen Luftdrucken war sogar eine noch längere Exposition nötig, um stationäre Zustände zu erreichen. Die Luftstörungen können also noch weiter durch eine ballistische oder halbballistische Meßmethode beseitigt werden.

1. Beschreibung der Apparate.

Die Drehwage.

Gestalt und Anordnung der Flügel, wie sie zur Druckmessung in vorliegender Arbeit benutzt wurden, zeigt Fig. 2.

Die Rotationsachse ab bestand aus einem dünnen Glasstäbchen. An ihr war ein gläserner Querarm c , der an jedem Ende zu einem kleinen Häkchen umgebogen war, befestigt. Die Flügel C und D , die den Lichtstrahl auffingen, waren runde Mikroskopdeckgläschen von 12,8 mm Durchmesser und 0,17 mm Dicke; jedes wog ungefähr 51 mg. Um die beiden Flügel von einander unterscheiden zu können, im Falle sich besondere Unterschiede bei den Messungen zeigen sollten, und um auch beide Seiten von jedem Flügel zu kennzeichnen, war mit einem Diamanten auf dem einen ein C und auf dem anderen ein D eingeritzt. Durch jedes Gläschen war nahe an dem Rande ein Loch von ca. 0,5 mm Durchmesser eingbohrt, mit welchem die Gläschen an die Haken des Querarmes c eingehängt werden konnten. An entgegengesetzten Seiten der Drehachse bei d waren zwei andere gläserne Querarme angebracht, zwischen welche die Deckgläschen leicht hineinglitten und so sicher in einer Ebene festgehalten wurden. Ferner war unten an ab ein kleiner versilberter Planspiegel m rechtwinklig zur Ebene von CD angebracht. Dieser Spiegel war auf der Silberseite hochpoliert, so daß die Skala S_s (Fig. 3) auf beiden Spiegelseiten abgelesen werden konnte. Ein kleines Messinggewicht m_3 (Fig. 2) von 452 mg Masse und bekannten Dimensionen war an dem unteren Ende von ab befestigt. Die als Flügel dienenden Deckgläschen waren versilbert, auf den Silberseiten hochpoliert und hingen so an den Häkchen, daß entweder beide Silberseiten oder beide Glasseiten dem Lichte zugekehrt waren. Ein Quarzfaden f_2 von 3 cm Länge war an dem oberen Ende von ab befestigt und hing an dem unteren Ende eines feinen Glasstäbchens d_1 , das einen horizontalen Magneten m_2 trug. Das Stäbchen d_1 war vermittelt eines kurzen Fadens an einer Stahlnadel e , die in dem Träger h gehoben oder gesenkt werden konnte, drehbar aufgehängt. Das Ganze wurde von einem gebogenen Glasrohr t getragen, das in einem soliden Messingfuß F befestigt war. Dieser ruhte auf einer ebenen Glasplatte P , welche wiederum auf einer Messingplatte aufgekittet war, die drei in der Figur nicht sichtbare Nivellierschrauben besaß. Eine Glasglocke von 25 cm Höhe und 11 cm Durchmesser bedeckte die Drehwage. Der untere Rand der Glocke war auf die Platte P aufgeschliffen.

Mit Hülfe eines hohlen Glasstopfens, der in den Hals der Glocke eingeschliffen war, konnte sie mit einer Geisslerschen Quecksilberluftpumpe, einem McLeodschen Druckmesser und einer vertikalen Glasröhre in Verbindung gesetzt werden. Dieses Glasrohr tauchte in Quecksilber und diente während der Versuche bei hohen Luftdrücken zur ungefähren Druckangabe. Die

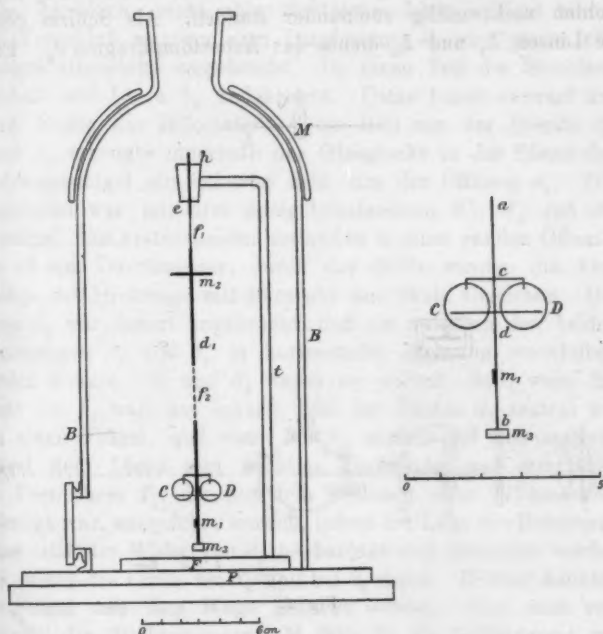


Fig. 2.

niederen Drucke wurden mit dem McLeodschen Manometer nach der gebräuchlichen Art gemessen. Ein halbkreisförmiger Magnet M , der auf die vertikale Krümmung der Glasglocke paßte, diente dazu, um den aufgehängten Magneten m_2 zu richten und so die Nulllage der Drehwaage festzulegen. Wurde M um 180° gedreht, so konnten die Rückseiten der Flügel dem Lichte zugekehrt werden.

Die Versuchsanordnung.

Einen durch die Achse des Lichtstrahles gelegten Horizontalschnitt der Apparate gibt Fig. 3. Als Lichtquelle diente das weißglühende Ende der horizontal gelagerten Kohle S_1 einer Wechselstrom-Bogenlampe nach A. T. Thompson, deren Kohlen rechtwinklig zueinander standen. Als Schirm gegen die Linsen L_1 und L_2 diente das Asbestdiaphragma d_2 . Eine

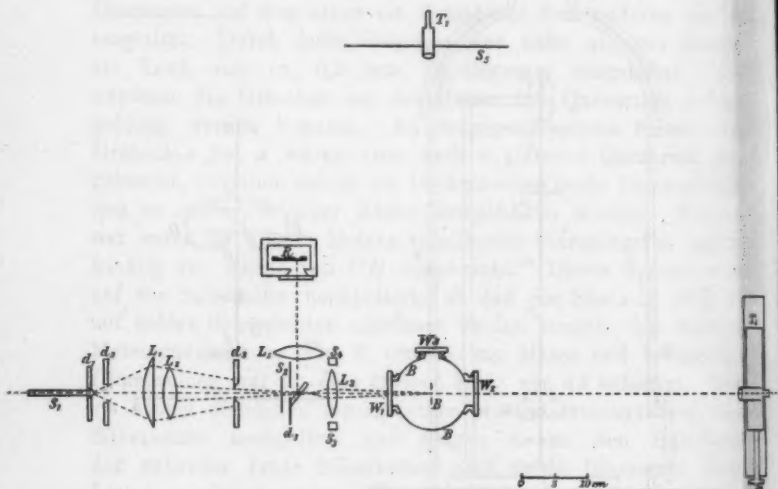


Fig. 3.

nicht gezeichnete Linse entwarf ein vergrößertes Bild von Kohle und Bogen auf einer in der Nähe stehenden Wand, so daß die Lage von Kohlen und Lichtbogen von beiden Beobachtern jederzeit kontrolliert werden konnte. Der Strahlenkegel passierte das enge Diaphragma d_2 und fiel auf die Kondensorlinsen L_1 und L_2 . Bei d_3 war eine Blende von 11,25 mm Durchmesser eingeschaltet, die nur dem zentralen Teil des Strahlenbündels den Durchgang gestattete. Hinter d_4 passierten die Strahlen einen Verschluß S_3 . Dieser Verschluß wurde elektromagnetisch durch den Sekundenkontakt

einer Normaluhr ausgelöst. Der Beobachter bei T_1 konnte sich wohl die Sekunde zum Öffnen oder Schließen des Verschlusses wählen, aber eine Bewegung desselben fand nur im Moment eines Sekundenkontaktes statt, so daß jede Exposition eine Anzahl von ganzen Sekunden dauerte. Der geöffnete Verschuß ließ nur den direkten Lichtstrahl, der d_3 passiert hatte, hindurch, nicht aber zerstreutes Licht. Dicht hinter dem Verschuß war an dem Diaphragma d_5 eine gegen 45° geneigte Glasplatte angebracht, die einen Teil des Strahlenbündels auf Linse L_6 reflektierte. Diese Linse entwarf auf einem Zweig des Bolometers R ein Bild von der Blende d_3 . Linse L_7 erzeugte innerhalb der Glasglocke in der Ebene der Drehwagenflügel ein scharfes Bild von der Öffnung d_3 . Die Glasglocke war mit drei Spiegelglasfenstern W_1 , W_2 und W_3 versehen. Die ersten beiden bestanden in einer runden Öffnung von 42 mm Durchmesser, durch das dritte wurden die Ausschläge der Drehwaage mit Fernrohr und Skala abgelesen. Die Linse L_8 war derart angebracht, daß sie zwischen den beiden Hemmungen S_3 und S_4 in horizontaler Richtung verschoben werden konnte. S_3 und S_4 waren so justiert, daß, wenn die Linse bei S_3 war, das scharfe Bild der Blende d_3 zentral auf den einen Flügel, und wenn bei S_4 , zentral auf den anderen Flügel fiel. Diese sehr wichtige Justierung war mit Hülfe des Fernrohres T_2 , das auf dem Schlitten einer Teilmaschine befestigt war, ausgeführt worden, indem die Lage der Rotationsachse und der Bilder von d_3 beobachtet und gemessen worden war, wenn die Linse bei S_3 und bei S_4 stand. Hierbei konnten die Flügel aus dem Wege gerückt werden, wenn man vermittelst des Richtmagneten M (Fig. 2) die Aufhängung um 90° drehte.

Um sich zu versichern, daß die Drehwaage vollkommen von jeder magnetischen Beeinflussung frei sei, wurde der kleine Magnet m_2 festgeklemt, um eine konstante Ruhelage zu erhalten. Sodann wurde die Schwingungsdauer genau bestimmt, einmal, wenn die Achse des großen Magneten in der Vertikalebene der Flügel, das andere Mal, wenn sie rechtwinklig dazu stand. Verschiedene Serien ergaben für beide Magnetlagen einen Unterschied in der Schwingungsdauer von weniger als 0,1 Proz.

Das Bolometer R (Fig. 3) war aus 0,001 mm dickem, in Silber ausgewalztem Platinblech hergestellt worden. Es wurde ein Streifen, wie ihn Fig. 4 zeigt, ausgeschnitten und auf eine dünne Schieferplatte S aufgezogen. Die Schieferplatte hatte unter dem Streifen bei A, B, C, D zwei Fenster, an welchen Stellen sich nach Entfernung des Silbers nur das

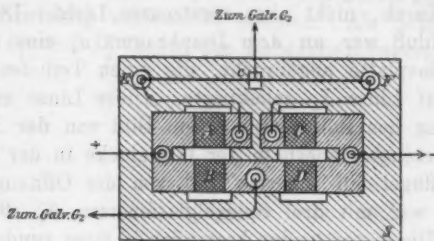


Fig. 4.

dünne Platinblech befand. Seine Oberfläche war nach Kurlbaums¹⁾ Methode geschwärzt. Das von L_0 (Fig. 3) erzeugte Bild fiel auf die Stelle D . Ein dicker Draht EF verband die Enden zwischen A und C und ein Gleitkontakt c erlaubte etwaige Unsymmetrie der vier in der Figur sichtbaren Brückenarme auszugleichen.

2. Beobachtungsmethoden.

Die Beobachtungen, die zu den später angeführten Resultaten führten, zerfielen in drei Gruppen: 1. das Eichen der Drehwage, 2. die Messung des Strahlungsdruckes mit Hilfe der Drehwagenkonstante und 3. die Messung der Energie des Lichtstrahles in Erg/Sek. Letzteres wurde durch Beobachtung der Temperaturerhöhung eines geschwärzten Silberkörpers von bekannten Dimensionen und bekannter spezifischer Wärme ausgeführt.

1. Die Bestimmung der Drehwagenkonstante geschah dadurch, daß man nach Entfernung der Flügel C und D die Schwingungsdauer ihrer Aufhängevorrichtung genau maß. Das Trägheitsmoment war aus den Massen und dem Abstand der

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 67. p. 846. 1899.

einzelnen Teile von der Drehachse leicht zu berechnen. Das Drehmoment des Fadens für 1 mm Ausschlag bei 105 cm Skalenabstand ergab sich zu $0,363 \cdot 10^{-5}$. Dieser Wert, geteilt durch die halbe Entfernung zwischen den beiden Zentren der Lichtpunkte auf den Flügeln, gibt die Kraft in Dynen pro Skalenteil Ausschlag. Da die Lichtpunkte Kreise von 11,25 mm Durchmesser waren, so betrug die Bildfläche beinahe einen Quadratzentimeter, und obiges Verfahren ergab somit angenähert den Druck in Dynen pro Quadratzentimeter.

2. Bei den Messungen des Lichtdruckes war es bequemer, die Intensität des Lichtstrahles bei jeder Exposition auf eine Einheit zu beziehen, die konstant gehalten werden konnte, als zu versuchen, die Bogenlampe auf konstanter Lichtstärke zu halten, wie es anderenfalls nötig gewesen wäre. Zu diesem Zwecke diente das Bolometer *R* (Fig. 3). Es wurde zu gleicher Zeit die relative Intensität des reflektierten Strahles durch den Ausschlag des Galvanometers *G*, und der Druck des durchgegangenen Strahles durch den Ausschlag der Drehwage gemessen. Jeder Ausschlag der Drehwage wurde dann auf einen solchen reduziert, der einem Galvanometerausschlag von 100 Skt. entsprach. Die Galvanometerempfindlichkeit wurde sorgfältig vor und nach jeder abendlichen Untersuchungsreihe festgestellt. Jeder beobachtete Druck wurde also auf einen solchen umgerechnet, der von einem Lichtstrahl von bestimmter Intensität herrührte (im folgenden Normalstrahlung genannt: Ausschlag von $G_0 = 100$ bei einer Empfindlichkeit = 1000).

Bei jeder Serie von Druckmessungen wurden zwei Sätze von Beobachtungen gemacht. Einmal wurden die statischen Bedingungen untersucht, das andere Mal die von kurzen Expositionen herrührenden Ausschläge der Drehwage beobachtet. Bei den statischen Beobachtungen wurde jeder Spiegel den Lichtstrahlen so lange exponiert, bis aus den Umkehrpunkten der Schwingungen zu erkennen war, daß sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Hierbei war also das Drehmoment, das von dem Strahlungsdruck und der Luft einwirkung herrührt, gleich dem Produkte aus Drehwagenkonstante und Ablenkungswinkel. Alsdann wurde die Torsionsvorrichtung mit Hilfe des äußeren Magneten um 180° gedreht und ähnliche Beobachtungen an der Rückseite der Spiegel gemacht. Alle Um-

kehrpunkte der Schwingungen wurden bei diesen Beobachtungen aufnotiert und so konnte die Resultante der kombinierten Kräfte von Strahlung und Lufteinwirkung zur Zeit eines jeden Umkehrpunktes berechnet werden. Da jeder Wert auf den zur selben Zeit abgelesenen und auf Normalempfindlichkeit reduzierten Ausschlag des Galvanometers G_2 umgerechnet wurde, so waren alle Werte auf die normale Lichtintensität bezogen. Die Resultate, die auf diesem Wege erhalten wurden, zeigen zusammen mit den ballistischen Messungen Richtung und Größe der Lufteinwirkung, sowie ihre Veränderung mit der Expositionsdauer.

Die Gründe, die Flügel umzudrehen, sind folgende: Der von der Bogenlampe kommende Lichtstrahl passiert, ehe er die Drehwage erreicht, drei dicke Glaslinsen und zwei Glasplatten. Alle Wellenlängen, die von Glas absorbiert werden, werden aus dem Strahl ausgeschieden, ehe er den Flügelapparat erreicht. Von den Silberseiten der Flügel wird also mehr absorbiert als von den Glasseiten. Der Strahlungsdruck war immer von der Lichtquelle weggerichtet, einerlei wie die Spiegel gedreht wurden, während sich die Wirkung der Luft hauptsächlich an der Silberseite der Flügel äußerte.

Als beim Abschluß der Druck- und Energiemessungen das Reflexionsvermögen der Silberseiten der Flügel mit dem der Glasseiten verglichen wurde, fand sich, daß die Reflexion an der Silberseite viel größer war als an der versilberten Glasseite. Dies Resultat erschien um so überraschender, als durch Messung gefunden war, daß die Absorption der unversilberten Flügel einflußlos klein sei.¹⁾ Dieser unerwartete Unterschied in dem Reflexionsvermögen der beiden Flügelseiten machte die Elimination der Luftstörungen (nach der beschriebenen Methode) weniger vollkommen als wir damals erwartet hatten. Wählt man aber einen Luftdruck, bei dem die Einwirkung der Luft auch bei langer Exposition klein ist, so kann man den gesamten Lufteffekt für die Zeit einer ballistischen Exposition so herabsetzen, daß er in jedem Falle nur geringen Einfluß hat.

1) Lord Rayleigh berichtet über einen ähnlichen Unterschied zwischen der Reflexion Luft-Silber und Glas-Silber. *Scientific Papers*, Cambridge 2. p. 538—539. 1900.

Wenn man die beiden Flügel abwechselnd exponiert, die Aufhängung umdreht und den Mittelwert bildet, so kann man fast alle Fehler eliminieren, die von einer Unsymmetrie der Drehwage oder von einer zur Rotationsachse unsymmetrischen Lage der Lichtbilder, sowie von ungleichmäßiger Verteilung der Lichtintensität herkommen.

Der mit Expositionsdauer und Luftdruck wechselnde Charakter der Luftereinwirkung ist in acht Serien von statischen Beobachtungen zum Ausdruck gebracht, wobei die Glasseiten beider Flügel exponiert worden waren.¹⁾ Die von den beiden Flügeln erhaltenen Mittelwerte wurden als Kurven in Fig. 5 aufgetragen, wo der statische Ausschlag, der von der kombinierten Wirkung des Lichtdruckes und der Luftstörungen herrührt, als Ordinate und die Expositionsdauer in Sekunden als Abszisse aufgetragen ist.²⁾ Die horizontale Linie in den Kurven gibt den Mittelwert des Strahlungsdruckes an, wie er aus Tab. II berechnet wurde. Abnahme des Ausschlages mit der Zeit zeigt eine abstoßende Wirkung der Luft an der erwärmten Silberfläche und zunehmender Ausschlag eine saugende Wirkung. Aus den Kurven ersieht man, daß bei Luftdrucken von 66 mm bis 19,8 mm die Luft eine abstoßende Wirkung ausübt, die zwischen 19,8 und 11,2 mm in eine saugende übergeht. Bei den beiden letztgenannten Drucken ist die gesamte Luftereinwirkung gering. Für niedrigere Drucke bis zu 0,05 mm wächst die Saugwirkung, bei einem Druck von 0,02 mm besteht wieder kräftige Abstoßung. Die Kurven zeigen also die Gegenwart von zwei Luftdrucken, bei welchen die Luftereinwirkung in unserer Versuchsanordnung Null sein sollte, der eine Druck liegt zwischen 19,8 und 11,2 mm, der andere zwischen 0,05 und 0,02 mm.³⁾ Das erste Gebiet wurde bei

1) Es wurden auch Beobachtungen an den Silberseiten gemacht, aber hier war die Luftereinwirkung immer kleiner als an den Glasseiten, so daß wir den ungünstigeren Fall vor uns haben.

2) Die Ordinaten sind keine Drucke, sondern Drehmomente.

3) Bei seiner Untersuchung über Radiometer fand Crookes gewisse Luftdrucke, bei welchen sich die Einwirkung der Luft und die Druckkraft der Strahlung das Gleichgewicht hielten, aber da er keinen Unterschied zwischen Strahlungs- und Luftwirkungen macht, so sind seine Überlegungen etwas unklar. Vgl. Phil. Trans. 165. p. 519. 1875.

den weiteren ballistischen Messungen benutzt und fast alle Beobachtungen bei einem Luftdruck von 16 mm angestellt.

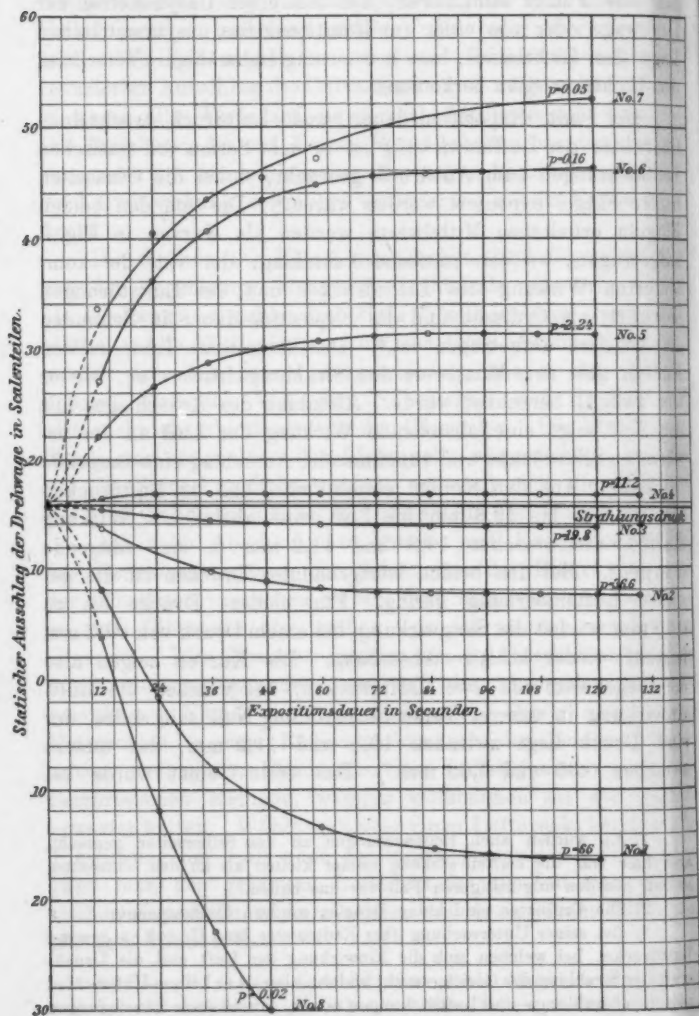


Fig. 5.

Die Luftwirkung wird erheblich durch eine geringe Neigung der Flügelebene zu der Vertikalen beeinflusst, ebenso auch durch einen Gegenstand, der unter die Glasglocke in der Nähe der Flügel gebracht wird. Z. B. wurde eine beträchtliche Störung beobachtet, als ein kleines Gefäß mit Phosphorperoxyd unter die Glasglocke gestellt worden war, obgleich sich die nächste Stelle der Gefäßwand mindestens 3 cm vor den Flügeln befand.

Während der Beobachtungen wurden die polierten Silberschichten der Flügel rasch zerstört, frische Schichten hielten selten länger als für zwei abendliche Untersuchungen. Da die Drehwage herausgenommen, die Flügel abgehängt, versilbert, poliert und wieder eingesetzt werden mußten, so war es schwierig, genau dieselben Bedingungen für die Luftwirkung wieder herzustellen; obgleich die Flügel sehr sorgfältig vertikal gehängt wurden.

Die fernere Eliminierung der Luftwirkung mußte dadurch geschehen, daß man die Exposition so abkürzte, daß die Luftwirkungen nur einen kleinen Bruchteil ihres stationären Wertes erreichen konnten. Das führte zur Methode der *ballistischen* Beobachtungen.

3. Ballistische Messungen.

Will man an Stelle der statischen Ausschläge ballistische benutzen, so muß es immer möglich sein, das statische Äquivalent der ballistischen Schwingungen auszurechnen. Ferner müssen die Expositionen so kurz als möglich gemacht werden, ohne jedoch die Amplituden unter einen gut meßbaren Wert zu bringen.

Wenn die Exposition eine halbe Schwingungsperiode dauert, so ist, falls die Luftwirkung gering und die Dämpfung Null ist, der Ausschlag gleich 2θ , wo θ der Winkel ist, unter welchem die Fadentorsion dem vom Strahlungsdruck ausgeübten Drehmoment das Gleichgewicht hält. Beträgt die Expositionsdauer $\frac{1}{4}$ der Schwingungsdauer, so ist der Ablenkungswinkel gleich $\theta\sqrt{2}$. Der Ausschlag wird somit um 30 Proz. verkleinert, die Luftstörungen aber um noch mehr. Es wurde deshalb eine Expositionsdauer von 6 Sek. = $\frac{1}{4}$ der Schwingungs-

dauer gewählt. Vernachlässigen wir die Lufteinwirkungen, so lautet die Bewegungsgleichung¹⁾ für die Drehwagenschwingung:

$$\kappa \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} + 2\varepsilon \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -G\Theta + L,$$

wobei κ das Trägheitsmoment der Drehwage, ε die Dämpfungskonstante, G das Torsionsmoment des Fadens für $\Theta=1$ (Bogenmaß) und L das Drehmoment des Strahlungsdruckes ist.

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$(1) \quad \begin{cases} \Theta = \frac{L}{G} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{\kappa} t} \cos \sqrt{\frac{G}{\kappa} - \frac{\varepsilon^2}{\kappa^2}} \cdot t \right) \\ \quad = \frac{L}{G} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{\kappa} t} \cos 2\pi \frac{t}{T} \right). \end{cases}$$

Die Integrationskonstanten wurden aus der Beziehung bestimmt, daß $\Theta = \partial \Theta / \partial t = 0$, wenn $t = 0$.

Für $t = T/4$ ist

$$(2) \quad \begin{cases} \text{und} & \Theta = \frac{L}{G} \\ \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{L}{G} \left(\frac{\varepsilon}{\kappa} e^{-\frac{\varepsilon}{\kappa} t} \cos 2\pi \frac{t}{T} + e^{-\frac{\varepsilon}{\kappa} t} \frac{2\pi}{T} \sin 2\pi \frac{t}{T} \right). \end{cases}$$

Hört die Lichteinwirkung auf für $t = T/4$, so geht die Bewegungsgleichung über in:

$$(3) \quad \kappa \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} + 2\varepsilon \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -G\Theta,$$

deren Lösung ist

$$\Theta = A e^{-\frac{\varepsilon}{\kappa} t} \cos \left(2\pi \frac{t}{T} + \alpha \right),$$

wo A und α nach den bei Gleichung (2) gemachten Voraussetzungen bestimmt werden können. Vernachlässigen wir sehr kleine Größen, so ist der Wert der Amplitude A ausgedrückt durch die Gleichung

$$(4) \quad A = \frac{L}{G} \left(1 + r + \frac{2}{\pi} r^{1/2} \log \left(\frac{1}{r} \right) \right)^{1/2},$$

1) Wir sind berechtigt, diese Gleichung anzuwenden, die ein der Geschwindigkeit proportionales Dämpfungsglied enthält, weil experimentell gefunden wurde, daß das Amplitudenverhältnis aufeinanderfolgender Schwingungen konstant war, wenn keine Energie auf die Flügel fiel.

wo r das Verhältnis der aufeinanderfolgenden Amplituden bei gedämpften Schwingungen ist. Für $r=1$, also für ungedämpfte Schwingungen, ist $A=(L/G)\sqrt{2}$. Für den bei den Versuchen benutzten Luftdruck (16 mm Quecksilber, welcher Wert aus den Kurven [Fig. 5] gewählt wurde), war gefunden worden: $r=0,733$, folglich

$$(3) \quad A = 1,357 \frac{L}{G}.$$

Hieraus folgt, daß der ganze Ablenkungswinkel der Drehwaage bei ballistischen Messungen gleich dem 1,357fachen des Winkels ist, unter welchem die Torsionskraft des Fadens dem Drehmoment des Strahlungsdruckes das Gleichgewicht hält.

Die Expositionsdauer betrug immer 6 Sek. ohne schätzbaren Fehler, aber die Schwingungsdauer der Drehwaage (24 Sek.) differierte wegen geringfügiger, zufälliger Veränderungen an dem Gegengewicht m_2 (Fig. 2) manchmal um 1 Proz. Es ist deshalb notwendig, den durch diese Veränderung der Periode verursachten Fehler des Ausschlages zu berechnen. Dies geschieht, wenn man in Gleichung (2) $t = T/4 + \delta$ setzt und die neuen Bedingungen in Gleichung (3) einführt. Es ist jedoch einfacher und hinreichend genau, die Bewegung als ungedämpft zu betrachten. Unter dieser Voraussetzung ist die Amplitude

$$A = \frac{L}{G} \left(2 + 2 \sin 2\pi \frac{\delta}{T} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \frac{L}{G} \left(1 + \pi \frac{\delta}{T} \right) \text{ (angenähert).}$$

Für $T = 23,75$ Sek. ist $T/4 = 5,94$ und $\delta = 0,06$, folglich $A = \sqrt{2} (L/G) \cdot 1,008$. Wenn $\delta = 0$, ist $A = \sqrt{2} (L/G)$, somit verursacht ein Fehler von 1 Proz. bei T einen solchen von 0,8 Proz. bei A .

Um sich zu überzeugen, daß der beobachtete Strahlungsdruck nur von der Intensität des Lichtstrahles abhängt und nicht von der Wellenlänge der auftreffenden Energie beeinflusst wird, wurden die ballistischen Beobachtungen des Druckes, die kalorimetrischen Messungen der Lichtenergie und die Bestimmung der Reflexionskoeffizienten bei drei ganz verschiedenen Wellengruppen ausgeführt. Bei den mit „Luft“ bezeichneten Messungen befand sich außer den erwähnten Linsen und den Glasplatten kein absorbierendes Medium in dem Strahlengang zwischen Bogenlampe und Drehwaage. Bei den mit „rotes

Glas“ oder „Wasserschicht“ bezeichneten Beobachtungen war zwischen L_2 und d_2 ein Rubinglas oder ein Glastrog mit einer 9 mm dicken Schicht destillierten Wassers in den Strahlengang gestellt.

Die eigentlichen Beobachtungen beginnen mit ballistischen Messungen des Strahlungsdruckes vermittelst der Drehwage. Ihre Behandlung zeigt Tab. II, die eine direkte Abschrift des Laboratoriumsjournals ist und eine durchschnittliche ballistische Serie darstellt. Die Bezeichnungen O.F. C_g , W.F. D_g , O.F. D_g und W.F. C_g geben an, ob der Flügel C oder D sich auf der

Tabelle II.

Lichtdruck. Ballistische Messungen. „Luft“.

28. August.

Flügelstellung	Nullpunkt	Umkehrpunkt	Aus- schlag	Bogen- lampe	Ausschlag reduziert	
					O.F.	W.F.
O.F. C_g	281,4	248,5	32,9 mm	164,3	20,0 mm	
W.F. D_g	281,5	313,9	32,4	164,5		19,7 mm
O.F. C_g	281,4	249,8	31,6	157,9	20,0	
W.F. D_g	281,5	310,5	29,0	147,0		19,8
O.F. C_g	281,5	252,6	28,9	144,8	20,0	
W.F. D_g	281,5	309,6	28,1	141,8		19,8
O.F. C_g	281,5	252,9	28,6	143,5	19,9	
W.F. D_g	281,5	309,3	27,8	140,4		19,8
Mittel: 19,97 mm					19,77 mm	
Mittel: $\frac{C_g + D_g}{2} = 19,87$ mm						

Magnete umgedreht.

O.F. D_g	280,1	246,0	34,1 mm	180,4	18,92 mm	
W.F. C_g	280,0	317,8	37,8	187,3		20,20 mm
O.F. D_g	279,8	247,2	32,6	170,8	19,20	
W.F. C_g	279,4	313,7	34,3	169,4		20,25
O.F. D_g	279,1	248,9	30,2	161,1	18,80	
W.F. C_g	279,0	311,9	32,9	161,6		20,35
O.F. D_g	279,0	249,0	30,0	158,9	18,90	
W.F. C_g	278,9	311,2	32,3	164,4		20,20
Mittel: 18,97 mm					20,25 mm	
Mittel: $\frac{C_g + D_g}{2} = 19,61$ mm.						

Ost- oder Westseite der Drehachse befand und ob seine Silber- oder Gasfläche dem Lichte zugekehrt war. Die zweite Kolumne der Tabelle gibt die Ruhelage der Drehwage an, ehe der Verschuß geöffnet wurde, die dritte den Umkehrpunkt einer Schwingung, die von einer 6 Sek. langen Belichtung hervorgebracht worden war, die vierte den Ausschlag der Drehwage, die fünfte den ballistischen Ausschlag des Lampengalvanometers G_2 . Kolumne 6 und 7 geben den auf normale Lichtstärke reduzierten Ausschlag.

Die Resultate von allen ballistischen Druckmessungen für „Luft“ sind in Tab. III zusammengestellt. In Kolumne 4 und 5 sind zwei Werte für die Konstante des Lampengalvanometers G_2 gegeben. Wenn man den Magnet auf der Glasglocke drehte, um die Aufhängung im Innern umzudrehen, so wurde dadurch die Galvanometerkonstante etwas beeinflusst, so daß ihr Wert für Silber und Glasseiten der Flügel nicht der gleiche war. Die Indizes zeigen, zu welcher Serie die betreffende Konstante gehört. Die Werte für den Hebelarm l in der sechsten Kolumne wurden erhalten, indem man die Entfernung zwischen den Bildzentren auf den Flügel (mit der Teilmaschine T_1 , Fig. 3) maß und durch 2 dividierte. Die Kolumnen, mit

$$\frac{C_1 + D_1}{2} = P_1 \quad \text{und} \quad \frac{C_2 + D_2}{2} = P_2$$

bezeichnet, sind die durchschnittlichen Werte der Drehmomente, die der Lichtdruck auf die Silber- und auf die Glasseite der Flügel ausübte. Die nächsten beiden Kolumnen enthalten die für eine Schwingungsdauer der Drehwage von 24 Sek. korrigierten Werte. In den mit

$$\frac{P_1 \cdot G_1}{l} \quad \text{und} \quad \frac{P_2 \cdot G_2}{l}$$

bezeichneten Kolumnen stehen die auf die Normalempfindlichkeit von $G_2 = 1000$ reduzierten Kräfte. Die letzte Kolumne enthält den Durchschnittswert der beiden vorhergehenden.

Tab. IV enthält die entsprechenden Daten für „rotes Glas“ und „Wasserschicht“. Luftdruck, Schwingungsdauer, Hebelarm und Galvanometerkonstante sind die gleichen wie in Tab. III.

Tabelle III.
Strahlungsdruck. Ballistische Messungen. „Luft“.

Datum	Luft- druck in mm Hg	Schwin- gungs- dauer T	Galvanometer- empfindlichkeit G_s (Silber) G_g (Glas)	Hebel- arm in cm	$\frac{C_s + D_s}{2} = P_s$	$\frac{C_g + D_g}{2} = P_g$	P_s korr. für $T=24''$	P_g korr. für $T=24''$	$\frac{P_s \times G_s}{l}$	$\frac{P_g \times G_g}{l}$	Mittel
19. Juni	32,5	23,75	734	0,814	Mittel = 18,88	18,78	18,89	16,89	16,89	16,89	16,89
20. "	32,5	23,75	756	0,814	19,67	19,51	18,12	18,12	15,86	17,00	17,00
23. "	37,0	23,75	700	0,814	—	—	—	—	—	—	—
23. Juli	16,0	23,75	682	0,831	21,16	21,00	20,42	20,26	17,25	17,25	17,25
25. "	16,6	23,75	684	0,815	—	—	—	—	—	—	—
26. "	16,6	23,75	720	0,815	19,84	19,18	19,98	19,82	16,93	17,28	17,10
27. Aug.	16,8	23,82	724	0,823	20,16	20,00	19,40	19,25	17,60	16,61	17,10
28. "	15,7	23,82	721	0,824	19,87	19,78	19,61	19,48	17,26	16,97	17,10
29. "	13,7	23,82	712	0,824	19,68	19,53	20,07	19,92	16,90	16,97	16,94
31. "	14,0	24,00	718	0,810	18,55	18,55	18,94	18,94	16,44	16,60	16,52
1. Sept.	16,6	24,00	692	0,808	19,14	20,17	20,17	20,17	16,40	16,78	16,59
20. "	16,4	23,78	670	0,812	20,96	20,81	20,02	19,87	17,17	16,54	16,86
23. "	16,4	23,78	666	0,816	21,32	21,16	20,27	20,12	17,27	16,87	17,07
24. "	16,2	23,78	667	0,816	20,76	20,60	19,80	19,65	16,84	16,11	16,47
						Mittel: 17,11	16,71	16,71	16,71	16,91	±0,053

Tabelle IV.
Strahlungsdruck. Ballistische Messungen.

Datum	„Wasserschicht“						„Rotes Glas“					
	$C_s + D_s$ 2	$C_s + D_s$ 2	P_s kor. für $T = 24''$	$P_s \times G_s$ l	$P_s \times G_s$ l	P Mittel	$C_s + D_s$ 2	$C_s + D_s$ 2	P_s kor. für $T = 24''$	$P_s \times G_s$ l	$P_s \times G_s$ l	P Mittel
20. Juni	18,62	17,10	18,46	16,96	17,14	16,00	—	19,99	—	—	—	—
22. „	—	—	—	—	—	—	18,40	19,83	—	17,05	16,06	16,56
23. Juli	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25. „	19,00	20,10	18,85	19,94	15,82	16,74	20,94	20,54	20,77	17,24	17,43	17,33
26. „	18,03	19,39	17,89	19,33	15,80	16,84	—	—	—	—	—	—
27. Aug.	18,63	18,66	18,50	18,53	16,29	15,99	19,25	19,82	19,10	17,46	16,46	16,96
28. „	—	—	—	—	—	—	19,89	19,42	19,84	17,36	16,75	17,05
29. „	18,25	19,02	18,10	18,87	15,68	16,06	19,99	19,92	19,84	17,77	17,14	16,82
31. „	—	—	—	—	—	—	18,98	19,14	18,98	19,14	16,82	16,83
20. Sept.	20,39	19,14	20,23	19,00	16,69	15,82	21,00	19,97	20,83	17,19	16,50	16,84
23. „	20,21	19,51	20,05	19,36	16,37	16,23	20,34	21,31	20,18	17,39	16,92	17,15
24. „	19,84	18,91	19,69	18,77	16,10	15,40	19,69	20,83	19,53	17,03	16,03	16,53
	Mittel: 16,24						Mittel: 17,18					
	16,15						16,65					
	16,20						16,91					
	± 0,066						± 0,057					

Bei diesen ballistischen Messungen wurde die Lichtintensität durch den Impuls gemessen, der von einer 6 Sek. langen Belichtung des Bolometers herrührte, bei den Energiemessungen geschah dies durch einen statischen Ausschlag, der von einer längeren Exposition hervorgebracht wurde. Um die Druckwerte mit den Energiewerten vergleichen zu können, war es nötig, das Mittel der Beträge in der letzten Kolumne durch Multiplikation mit $0,363 \cdot 10^{-5}$, dem Torsionskoeffizienten des Quarzfadens, zu Drucken in Dynen umzurechnen und es nicht allein auf einen statischen Ausschlag der Drehwaage, sondern auch auf einen solchen des Lampengalvanometers G_2 zu reduzieren. Das Verhältnis eines ballistischen Ausschlages des Galvanometers G_2 zu einem statischen wurde durch eine lange Reihe von Belichtungen mit der Bogenlampe ermittelt. Es betrug bei „Luft“ 1,55, bei „rotem Gas“ 1,535, und bei „Wasserschicht“ 1,502. Diese Verschiedenheiten rühren wahrscheinlich nicht allein von der Dämpfungskonstante des Galvanometers her, sondern von der besonderen Art, wie das Bolometer durch den Lichtstrahl zu seinem stationären Zustand erwärmt wurde. Wenden wir diese Reduktionsfaktoren auf die Mittelwerte in Tab. III und IV an, so erhalten wir folgende Resultate:

Der Druck des Normallichtstrahles betrug für

a) „Luft“:

$$16,91 \cdot \frac{1,55}{1,357} \cdot 0,363 \cdot 10^{-5} = (7,01 \pm 0,023) \cdot 10^{-5} \text{ Dynen.}$$

b) „Rotes Glas“:

$$16,91 \cdot \frac{1,535}{1,357} \cdot 0,363 \cdot 10^{-5} = (6,94 \pm 0,024) \cdot 10^{-5} \text{ Dynen.}$$

c) „Wasserschicht“:

$$16,20 \cdot \frac{1,502}{1,357} \cdot 0,363 \cdot 10^{-5} = (6,52 \pm 0,028) \cdot 10^{-5} \text{ Dynen.}$$

II. Energie der Strahlung.

Die bei den „vorläufigen Versuchen“ zur Energiemessung benutzte Methode (p. 227) wurde verworfen, da die Angaben des Bolometers auch nach einigen angebrachten Konstruktionsverbesserungen für die vorliegende Arbeit nicht genau genug waren. Wir wandten deshalb folgendes Verfahren an:

Wir ließen den Lichtstrahl auf die geschwärzte Oberfläche eines Silberscheibchens fallen und beobachteten dessen Temperaturzunahme pro Sekunde, wenn es dieselbe Temperatur wie seine Umgebung hatte. Dieses Silberscheibchen hatte 13,6 mm Durchmesser, 3,58 mm Höhe und wog 4,80 g; es war von Tiffany & Co. geliefert worden und

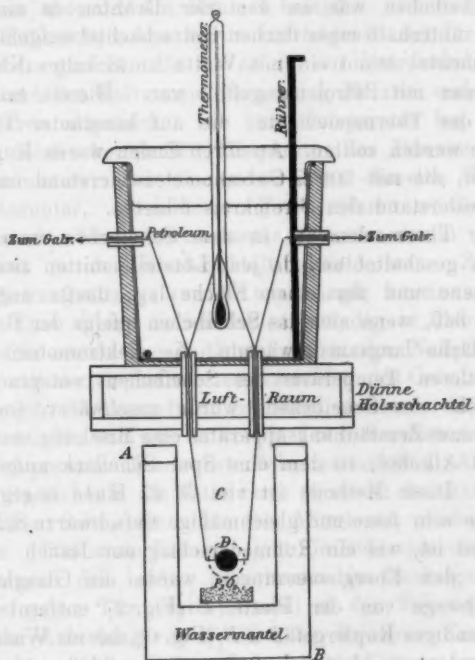


Fig. 6.

bestand nach deren Angabe aus 99,8 Proz. reinem Silber. In parallelen Durchmessern wurden durch das Scheibchen zwei Löcher gebohrt, die um $\frac{1}{4}$ der Scheibendicke von jeder Kreisfläche entfernt waren. Zwei Eisen-Konstantanthermoelemente, die durch Verlöten zweier 0,1 mm dicken Drähten hergestellt waren, wurden durch die Löcher des Scheibchens gezogen. Um diese Drähte von dem Scheibchen zu isolieren, waren feine Glasröhrchen über sie gezogen und in die Löcher

eingeführt, so daß sie knapp als 2 mm Draht an jeder Seite der Lötstelle frei ließen. Die Drähte waren in den Glasröhrchen und diese in dem Scheibchen mit Schellack festgekittet; die Röhrchen ragten ca. 15 mm aus dem Scheibchen heraus und waren in einer zu den Kreisflächen parallelen Ebene aufwärts gebogen. Die allgemeine Anordnung zeigt Fig. 6. Das Scheibchen war an den vier Drähten in einiger Entfernung unterhalb einer flachen Holzschachtel aufgehängt. Auf der Schachtel stand ein mit Watte umwickeltes Kalorimetergefäß, das mit Petroleum gefüllt war. Hierein tauchten die Enden der Thermoelemente, die auf konstanter Temperatur gehalten werden sollten. An ihren Enden waren Kupferdrähte angelötet, die mit 500 Ω Galvanometerwiderstand und 1000 Ω Ballastwiderstand den Stromkreis bildeten.

Die Thermoelemente in dem Scheibchen waren hintereinander geschaltet und da jede Lötstelle mitten zwischen der Mittelebene und der einen Fläche lag, durfte angenommen werden, daß, wenn sich das Scheibchen infolge der Bestrahlung einer Fläche langsam erwärmte, die elektromotorische Kraft der mittleren Temperatur des Scheibchens entsprach. Eine Kreisfläche des Scheibchens wurde geschwärzt, indem man mittels eines Zerstäubungsapparates eine Mischung von Lampenruß und Alkohol, in dem eine Spur Schellack aufgelöst war, auftrug. Diese Methode ist von G. E. Hale angegeben und gibt eine sehr feine und gleichmäßige tiefschwarze Schicht, die ebensogut ist, wie ein Rußniederschlag aus Rauch.

Bei den Energiemessungen wurde die Glasglocke und die Drehwage von der Platte *P* (Fig. 2) entfernt und ein doppelwandiges Kupfergefäß *AB* (Fig. 6), das als Wassermantel diente und einen kleinen Luftraum *C* umschloß, auf denselben Platz gestellt. Eine Röhre von 2 cm Weite war in die Vorderseite des Gefäßes eingelötet, um den Lichtstrahl in den Raum *C* einzulassen. Ihre Öffnung war mit einer Spiegelglasplatte von derselben Beschaffenheit wie die größeren Fenster an der Glasglocke bedeckt.

Das Nadelsystem im Galvanometer G_1 , ein du Bois-Rubens-Instrument mit einem Magnetgehänge von 0,09 g, war in einem starken Magnetfelde aufgehängt, so daß die Schwingungsdauer gegen 4 Sek. betrug. Das System besaß

eine starke Luftdämpfung in Gestalt eines Glimmerflügels von großer Oberfläche.

Die Thermoelemente und das Galvanometer reagierten rasch auf die Bestrahlung, was daraus zu erkennen war, daß sich die Bewegung des Magnetsystems 1,2 Sek. nach Abschluß des Lichtes umkehrte, wenn sich die Temperatur des Scheibchens etwas über der des Raumes befand.

Das Silberscheibchen wurde auf folgende Art für Temperaturangaben geeicht. Es wurde in ein Petroleumbad eingetaucht und der Galvanometeraus Schlag für zwei verschiedene Temperaturen abgelesen. Die eine Temperatur lag ca. 18° über der relativ konstanten Temperatur des Raumes C oder des Kalorimeters, und die andere etwa dieselbe Zahl von Graden darunter. Diese beiden Temperaturen wurden durch ein Fuesssches Normalthermometer gemessen, das in $\frac{1}{10}$ Grade geteilt und in der Reichsanstalt geeicht war. Zwei von obigen Eichungssätzen wurden unabhängig voneinander ausgeführt. Eine dieser Serien ist vollständig in Tab. V enthalten. Die ersten drei Kolumnen geben den Nullpunkt, den direkten und den kommutierten Ausschlag des Galvanometers, die vierte gibt die Temperatur des Bades, in das der Körper eingetaucht wurde, und die fünfte die des Kalorimeters von konstanter Temperatur. Die sechste Kolumne enthält die Ausschläge von G_1 , die siebente die Mittelwerte je zweier Ausschläge nach der gleichen Seite, die achte das Mittel aus beiden vorhergehenden. Die letzte Kolumne gibt die Differenz zwischen den Temperaturen der beiden Kalorimeter in Celsiusgraden an. Für das ganze Temperaturintervall in der Tabelle, $39,11^{\circ}$, betrug der Ausschlag von G_1 394 Skt. bei einer Empfindlichkeit von $G_1 = 996$. Einem Intervall von 1° entsprach also ein Ausschlag von 10,03 Skt. für eine Empfindlichkeit $G_1 = 1000$. Das Mittel aus den beiden getrennten Kalibrierungen ergab 9,96 Skt. für 1° Temperaturunterschied.

Vor Beginn einer Serie von Energiemessungen wurde das Scheibchen in einem Luftraum, der Phosphorpentoxyd enthielt und durch Eis und Salz abgekühlt wurde, aufgehängt. Wenn hier das Scheibchen eine Temperatur von ungefähr Null Grad erreicht hatte, wurde es rasch in den Raum C (Fig. 6) gebracht und der Lichtstrahl darauf gerichtet. Hatte sich dann

Kathodenbad										Wärmebad									
Ableitung von G_1					Ableitung von G_1					Ableitung von G_1					Ableitung von G_1				
Komm.	Nall-punkt	Direkt	Scheibchen T_1^0	Kal. T_2^0	Ausschlag von G_1	Mittel der abwechselnden Ausschläge	G_1 Mittel	$T_2^0 - T_1^0$	Komm.	Nall-punkt	Direkt	Scheibchen T_1^0	Kal. T_2^0	Ausschlag von G_1	Mittel der abwechselnden Ausschläge	G_1 Mittel	$T_1^0 - T_2^0$		
402,0	221,2	85,2	1,58°	20,05°	186,8	—	—	—	2,0	217,3	434,2	41,45°	20,40°	215,6	—	—	—		
	221,0	—	—	—	—	—	—	—		218,6	—	—	—	—	—	—	—		
	220,9	—	1,60	20,07	181,0	185,7	183,4	18,47°		219,9	—	41,35	20,42	218,5	213,7	216,1	20,03°		
	221,2	—	—	—	—	—	—	—		220,5	—	—	—	—	—	—	—		
403,1	221,2	35,7	1,57	20,10	185,5	181,3	183,4	18,53	10,0	221,1	434,2	41,25	20,41	211,8	216,4	214,1	20,51		
	221,2	—	—	—	—	—	—	—		222,4	—	—	—	—	—	—	—		
	221,2	—	—	—	—	—	—	—		223,7	—	—	—	—	—	—	—		
	221,3	—	1,56	20,11	181,6	185,8	183,7	18,58		224,4	—	41,08	20,50	214,4	209,1	211,7	20,58		
405,0	221,9	—	—	—	—	—	—	—	16,3	225,1	—	—	—	—	—	—	—		
	222,0	35,9	1,54	20,16	186,1	182,2	184,1	18,62		225,7	432,1	40,90	20,55	206,4	212,4	208,4	20,35		
	222,1	—	—	—	—	—	—	—		226,3	—	—	—	—	—	—	—		
	222,2	—	1,52	20,20	182,8	186,3	184,5	18,68		226,7	—	40,80	20,60	210,4	204,8	207,6	20,20		
405,8	222,4	—	—	—	—	—	—	—	21,8	227,2	—	—	—	—	—	—	—		
	222,7	36,2	1,57	20,22	186,5	182,7	184,6	18,65		227,8	431,0	40,67	20,61	203,2	208,5	206,8	20,07		
	223,0	—	—	—	—	—	—	—		228,4	—	—	—	—	—	—	—		
	223,1	—	1,60	20,26	182,7	186,7	184,7	18,66		228,5	—	40,55	20,63	206,7	201,8	204,2	19,92		
223,2	—	—	—	—	—	—	—	—	229,0	—	—	—	—	—	—	—	—		
	223,3	36,3	1,59	20,30	187,0	—	—	—		228,7	429,4	40,48	20,66	200,4	—	—	—		
	223,5	—	—	—	—	—	—	—		229,3	—	—	—	—	—	—	—		

Korrektion für $T_1^0 = 0,00^\circ$, 184,0 18,60°Korrektion für $T_2^0 = 0,10^\circ$, 208,8 20,41°

Korrigiert: 20,51°

seine Temperatur auf 5 oder 6° der Raumtemperatur genähert, so wurde in Zwischenräumen von 5 Sek. das Galvanometer abgelesen, bis das Scheibchen eine Temperatur erreicht hatte, die mehrere Grade über der seiner Umgebung lag. Die Temperatur des Raumes wurde dadurch bestimmt, daß man das Scheibchen entfernte und nahe auf die Temperatur des Raumes abkühlte, dann wurde es wieder zurückgebracht und der Gang der Temperaturänderung während einiger Minuten beobachtet.

Tabelle VI.

Energiesmessungen. „Luft“.

16. August 1902.

Zeit	G_1	Zeit	G_1	ΔG_1	Δt	$\frac{\Delta G_1}{\Delta t}$ in mm pro Sek.
0 Sek.	174,5	60 Sek.	253,2	78,7	60 Sek.	1,312
5	182,0	55	247,3	65,3	50	1,306
10	189,0	50	241,3	52,3	40	1,308
15	196,2	45	235,2	39,0	30	1,300
20	203,0	40	229,1	26,1	20	1,305
25	209,7	35	222,8	13,1	10	1,310
30	216,4					

Mittel: 1,307

Ableseung des Lampengalvanometers $G_2 = 924$. Die Empfindlichkeit von G_2 betrug 667 und von G_1 996; $\Delta G/\Delta t$ reduziert auf die normalen Verhältnisse wird $1,307 \cdot 667 \cdot 996 : 924 \cdot 1000 = 0,943$ mm/Sek.

Nullage des Galvanometers G_1 (kurz geschlossen) bestimmt nach der Abkühlungsmethode gleich 216,8 gleich der Ableseung bei der Raumtemperatur.

Tab. VI gibt eine solche Beobachtungsreihe, die die Erwärmung des Scheibchens durch den Lichtstrahl darstellt, vollständig wieder. Man sieht, daß die Temperatur des Scheibchens die des Raumes 30 Sek. nach Beginn der Reihe überschreitet. Die letzte Kolumne enthält den Betrag, um welchen der Galvanometerausschlag pro Zeiteinheit zunahm, wenn das Scheibchen und seine Umgebung dieselbe Temperatur hatten. Energiemessungen wurden bei „Luft“, „rotem

Glas“ und „Wasserschicht“ angestellt, analog wie bei den Druckmessungen. Während der Experimente wurde öfters die Rußschicht des Scheibchens abgewischt und eine neue aufgetragen; das endgültige Resultat entspricht deswegen nicht einer einzelnen Schicht, sondern stellt einen Durchschnittswert dar.

Eine Ungleichheit der beiden Thermoelemente des Scheibchens oder eine in Bezug auf die Mittelebene unsymmetrische Lage hätte zur Folge gehabt, daß die Durchschnittstemperatur der Lötstellen nicht der mittleren Temperatur des Scheibchens entsprochen hätte. Um etwaige Fehler dieser Art zu eliminieren, wurden Beobachtungsreihen für jede Seite des Scheibchens angestellt, wobei die Rußschicht jedesmal von der dem Licht abgewandten Seite weggewischt wurde. Alle Serien von Energiemessungen sind in Tab. VII und VIII zusammengestellt. In den Tabellen, die mit „Luft“ bezeichnet sind, enthält die erste Kolumne die beobachtete Zunahme des Galvanometerausschlages G_1 , wenn Scheibchen und Umgebung auf gleicher Temperatur waren. Die zweite gibt das entsprechende Mittel der Ausschläge des Lampengalvanometers G_2 ; die dritte und vierte enthält die Empfindlichkeit von G_1 und G_2 und die letzte Kolumne die Werte, die auf Normallichtstärke und normale Empfindlichkeit der beiden Galvanometer reduziert sind. Von jeder der an beiden Seiten des Scheibchens erhaltenen Serie wurde der Mittelwert gebildet und diese Werte mit ihren wahrscheinlichen Fehlern wurden dann am Schluß der Tab. VIII zu einem Hauptmittel vereinigt.

Tab. VII u. VIII geben folgende Resultate: Die durchschnittliche Zunahme der Ablenkung von G_1 für die normalen Zustände ergab 0,966 mm pro Sekunde. Nach der kalorimetrischen Eichung entspricht ein Ausschlag von 9,96 Skt. einer Temperaturdifferenz von 1°C . Folglich beträgt bei Belichtung die Temperaturzunahme des Silberkörpers pro Sek.:

- a) „Luft“: $0,966 : 9,96 = (0,0970^\circ \pm 0,00034^\circ) \text{C.}$
- b) „Rotes Glas“: $0,942 : 9,96 = (0,0946^\circ \pm 0,00036^\circ) \text{C.}$
- c) „Wasserschicht“: $0,880 : 9,96 = (0,0884^\circ \pm 0,00064^\circ) \text{C.}$

Tabelle VII.
Vorderseite.

Datum	„Luft“				„Rotes Glas“			„Wasserschicht“		
	$\frac{d G_1}{d t}$	G_2 Bogen- lampe	E_1	E_2	$\frac{d G_1}{d t}$ reduziert	$\frac{d G_1}{d t}$	G_1	$\frac{d G_1}{d t}$ reduziert	$\frac{d G_1}{d t}$	G_2
10. August	1,387	980	990	689	0,965	—	—	—	0,369	279
10. „	1,263	920	990	689	0,936	—	—	—	0,437	345
10. „	—	—	—	—	—	—	—	—	0,400	311
11. „	1,244	866	986	701	0,992	0,750	546	0,950	0,412	315
11. „	1,455	1010	986	701	0,995	0,750	546	0,950	0,510	382
11. „	1,505	1047	986	701	0,994	—	—	—	0,516	381
16. „	1,447	1022	996	669	0,942	0,736	529	0,927	0,416	327
16. „	1,284	866	996	669	0,966	0,740	527	0,936	0,451	352
16. „	1,316	925	996	669	0,948	0,737	550	0,965	0,502	362
16. „	1,307	924	996	669	0,943	—	—	—	—	—
18. „	1,598	1110	995	667	0,955	0,738	515	0,952	0,449	333
18. „	1,550	1047	995	667	0,984	0,732	518	0,940	0,445	342
18. „	1,548	1081	995	667	0,995	0,730	518	0,938	0,451	346
18. „	1,410	957	995	667	0,977	—	—	—	—	—
18. „	1,380	898	995	667	0,983	—	—	—	—	—
19. „	1,241	862	1001	675	0,975	0,760	532	0,965	0,451	343
19. „	1,360	934	1001	675	0,985	0,728	512	0,960	0,452	338
19. „	1,324	905	1001	675	0,990	0,738	525	0,950	0,466	351
19. „	1,364	934	1001	675	0,988	—	—	—	—	—
Mittel:					0,973 ± 0,003	0,946 ± 0,002			0,988 ± 0,004	

Tabelle VIII.

Rückseite.

Datum	„Luft“				„Rotes Glas“			„Wasserschicht“		
	$\frac{d G_1}{d t}$	G_2 Bogen- lampe	E_1	E_2	$\frac{d G_1}{d t}$ reduziert	$\frac{d G_1}{d t}$	G_2	$\frac{d G_1}{d t}$	G_2	$\frac{d G_1}{d t}$ reduziert
12. August	1,374	960	991	684	0,970	0,808	578	0,495	370	0,906
12. „	1,381	932	991	684	0,968	0,740	536	0,434	320	0,919
12. „	1,284	900	991	684	0,967	0,765	542	0,489	371	0,895
15. „	1,428	992	996	670	0,960	0,708	506	0,490	368	0,890
15. „	1,428	984	996	670	0,968	0,742	526	0,466	352	0,885
15. „	1,531	1068	996	670	0,962	0,765	551	0,440	337	0,873
20. „	1,477	1047	996	685	0,961	0,708	522	0,458	375	0,838
20. „	1,520	1090	996	685	0,951	0,760	537	0,497	400	0,848
20. „	1,576	1190	998	685	0,951	0,781	570	0,507	408	0,848
20. „	1,568	1124	996	685	0,950	—	—	—	—	—
21. „	1,783	1224	995	668	0,970	0,846	604	0,503	393	0,852
21. „	1,773	1232	995	668	0,957	0,790	575	0,481	377	0,880
21. „	1,705	1190	995	668	0,953	0,803	575	0,483	373	0,862
21. „	1,452	1019	995	668	0,948	—	—	—	—	—
Mittel: 0,960 \pm 0,0014					0,936 \pm 0,003			0,872 \pm 0,005		
Mittel von Vorder- und Rückseite: 0,966 \pm 0,0034					0,942 \pm 0,0036			0,880 \pm 0,0064		

Das Gewicht des Silberscheibchens betrug 4,80 g; seine spezifische Wärme¹⁾ bei 18° C. = 0,0556; das mechanische Wärmeäquivalent bei 18° C. = $4,272 \cdot 10^7$ Erg.²⁾

Folglich beträgt die Energie der Normalstrahlung:

- a) „Luft“: $0,0970 \cdot 4,80 \cdot 0,0556 \cdot 4,272 \cdot 10^7$,
 $E_L = (1,108 \pm 0,004) \cdot 10^6$ Erg pro Sek.
 b) „Rotes Glas“: $E_G = (1,078 \pm 0,004) \cdot 10^6$ Erg pro Sek.
 c) „Wasserschicht“: $E_W = (1,008 \pm 0,007) \cdot 10^6$ Erg pro Sek.

Reflexionskraft der benutzten Oberflächen.

1. Regelmäßige Reflexion.

Nach Maxwell ist bei senkrechter Incidenz der Druck in Dynen pro Quadratzentimeter gleich der Energie in Erg, die in der Volumeneinheit des Mediums enthalten ist. Die in der Volumeneinheit enthaltene Energie besteht aus der Energie des direkten und reflektierten Strahles. Wenn E die Intensität des einfallenden Strahles ist und ρ der Reflexionskoeffizient, so ist der Druck $p = E(1 + \rho)/c$, wo c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Methoden zur Messung von p und E sind schon beschrieben. Die Bestimmung von ρ für beide Seiten der Flügel C und D geschah folgendermaßen. Die Unterlagen der Drehwage wurden ersetzt durch eine geteilte kreisförmige Platte A (Fig. 7), die um eine zentrische vertikale Achse gedreht werden konnte. Die Achse ging durch die Platte hindurch und trug an ihrem Ende einen Spiegelhalter $b b$. Die Flügel wurden frisch versilbert und auf einer Spiegelglasplatte $a a$ befestigt, die von einer Klammer gegen die Rückseite von $b b$ gehalten wurde. Der Lichtstrahl wurde von der Linse L , (Figg. 3 u. 7) auf die Flügel gerichtet, gerade so, wie es bei den Druckbeobachtungen geschehen war. Nach der Reflexion durch den Flügel fiel der Strahl auf einen Konkavspiegel M , der ein Bild von dem Flügel auf einen einfachen Streifenbolometer B entwarf, das den unbekannten Widerstand in einer Brückenordnung bildete. Der Strom wurde von Akkumulatoren geliefert. Das Galvanometer war dasselbe, das

1) U. Behn, Ann. d. Phys. 4. p. 266. 1900.

2) Mittel von Rowlands und Griffiths Werten (Phil. Trans. 194. p. 496. 1893).

die gesuchten Reflexionskoeffizienten. Im ganzen wurden drei Serien von Messungen an der Silberseite und zwei an der Glasseite eines jeden Flügels gemacht. Um die mittleren Koeffizienten zu erhalten, die dem durchschnittlichen Zustand eines Flügels während der Druckmessungen entsprachen, wurden die Flügel zwischen je zwei Serien gereinigt und neue Silberschichten auf denselben Seiten niedergeschlagen. Die Reflexionskoeffizienten sind in Tab. X zusammengestellt.

Tabelle IX.

Reflexionskoeffizient von D_p „Luft.“

31. Oktober 1902.

	Nullpunkt	Umkehrpunkt	Ausschlag G_1	Bogenlampe	G_1 reduz. auf Normal	Mittel	Abwechselnd. Mittel	Reflexionskoeffizient
R	350,0	159,5	190,5	182,6	143,8	142,5	—	—
	349,0	152,0	197,0	189,3	141,3			
D	349,5	100,5	249,0	186,8	182,1	182,5	142,0	0,779
	350,0	111,5	238,5	180,5	188,0			
R	346,0	177,0	169,0	119,3	141,2	141,5	182,5	0,775
	347,0	171,0	176,0	124,4	141,7			
D	348,5	128,0	225,5	124,0	181,8	182,4	141,1	0,773
	348,5	120,0	228,5	125,0	183,0			
R	345,0	172,0	173,0	122,6	141,0	140,6	182,7	0,770
	345,0	171,0	174,0	124,0	140,3			
D	346,0	132,0	214,0	115,5?	—	183,0	141,2	0,773
	346,0	124,0	221,0	120,7	183,0			
R	344,0	173,0	171,0	120,7	141,8	141,7	182,1	0,773
	344,5	171,0	173,5	122,6	141,6			
D	346,0	119,0	227,0	125,3	181,0	181,2	141,6	0,781
	346,0	117,5	228,5	126,0	181,3			
R	342,0	174,0	168,0	118,0	142,3	141,5	181,8	0,780
	342,0	170,5	171,5	122,0	140,3			
D	347,0	130,0	217,0	119,0	182,3	182,5	141,4	0,775
	347,0	134,0	213,0	116,7	182,7			
R	341,5	174,5	167,0	118,0	141,3	141,2	—	—
	341,0	173,0	168,0	119,0	141,1			

Mittel: 0,776

Tabelle X.
Reflexionskoeffizienten in Prozenten.

C_s				C_g			
„Luft“	„Rotes Glas“	„Wasser“	Diffuse Reflex.	„Luft“	„Rotes Glas“	„Wasser“	Diffuse Reflex.
92,8	94,5	88,9	0,98	77,8	75,9	80,8	—
89,8	90,8	86,0	0,92	77,6	76,6	80,0	1,6
90,8	—	—	1,23	—	—	—	—
Mittel: 91,1	92,7	87,5	1,04	77,7	76,3	80,4	1,6

D_s				D_g			
95,0	96,3	91,5	2,2	77,6	76,5	81,0	2,8
92,0	94,0	90,4	—	76,7	75,2	79,7	2,3
94,8	95,0	92,3	0,8	—	—	—	—
Mittel: 93,9	95,1	91,4	1,5	77,2	75,9	80,4	2,5

Mittlere Koeffizienten.

Luft—Silber				Glas—Silber			
92,5	93,9	89,5	1,3	77,5	76,1	80,4	2,0

Korrigierte Koeffizienten.

92,0	93,4	89,0	—	77,6	76,2	80,5	—
------	------	------	---	------	------	------	---

Durchschnittswert der Koeffizienten.

„Luft“	„Glas“	„Wasser“
84,8	84,8	84,8

2. Diffuse Reflexion.

Für jede benutzte Oberfläche wurde die *diffuse* Reflexion eines Strahles, der durch Luft gegangen war, folgendermaßen bestimmt. Die Fläche wurde auf senkrechte Inzidenz gestellt, die Energie, die in einem Winkel von 25° reflektiert wurde und auf die volle Öffnung des Spiegels M fiel, wurde gemessen und der Gesamtbetrag für die Halbkugel auf Grund des

Kosinusetzes berechnet. Wenn $I_\theta dA$ der Betrag der diffusen Strahlung ist, die unter einem Winkel θ zur einfallenden Strahlung normal auf das Flächenelement dA fällt, das sich in einer Entfernung r von dem Flügel befindet, dann ist

$$I_\theta dA = I_0 \cos \theta dA.$$

Der gesamte Betrag der diffusen Strahlung ist

$$\iint I_0 \cos \theta dA;$$

genommen über die Oberfläche der Halbkugel

$$= \int_0^{\pi/2} 2\pi r^2 I_0 \cos \theta \sin \theta d\theta = \pi I_0 r^2.$$

Dieses Integral stellt den Betrag der diffusen Reflexion in Tab. X dar. Von der diffusen Strahlung $I_\theta dA$ kommt allein die zum Flügel senkrechte Komponente $I_\theta \cos \theta dA$ in Betracht. Der Gesamtausdruck lautet

$$\int_0^{\pi/2} 2\pi r^2 I_0 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{2}{3} \pi I_0 r^2.$$

Man sieht also, daß $\frac{2}{3}$ des diffus reflektierten Lichtes Druckwirkung ausübt. Dieses vergrößert die Luft-Silber-Reflexionskoeffizienten um 0,9 Proz. und die Glas-Silber-Koeffizienten um 1,3 Proz. Die kleinen Glasstäbchen d_1 (Fig. 2), die bei den Reflexionsmessungen nicht vorhanden waren, verkleinern die reflektierende Fläche der versilberten Flügel bei den Druckmessungen um 1,54 Proz. Die Werte für Luft-Silber sind also zu vermindern um $0,92 \cdot 1,54 = 1,4$ Proz. und die Werte für Glas-Silber um $0,78 \cdot 1,54 = 1,2$ Proz. Durch Anwendung dieser beiden Korrekturen erhält man die endgültig korrigierten Koeffizienten in Tab. X.

Die diffuse Reflexion von Rußschichten, die nach der bei der Schwärzung des Silberscheibchens angegebenen Methode hergestellt waren, wurde nach derselben Art gemessen und berechnet wie die diffuse Reflexion der Flügel C und D. Die Übereinstimmung, die Ångström¹⁾ zwischen der diffusen

1) K. Ångström, Wied. Ann. 26. p. 271. 1885.

Reflexion von matten Oberflächen bei senkrechter Inzidenz und dem Kosinusetz gefunden hat, war für den gegenwärtigen Zweck hinreichend. Es wurden fünf Bestimmungen der diffusen Reflexion unter verschiedenen Bedingungen und mit verschiedenen Rußschichten gemacht. Die Werte betrugen 4,4, 4,5, 4,2, 4,6 und 5,2 Proz., im Mittel 4,6 Proz. der Intensität des einfallenden Strahles. Also nur 95,4 Proz. des auffallenden Lichtes wurden durch die Rußschicht des Silberscheibchens absorbiert. Folglich beträgt die wahre Energie des Lichtstrahles $1/0,954$ der beobachteten.

Das Silberscheibchen von 13,3 mm Durchmesser empfing lange Wellen und zerstreute Strahlung, die um und durch die Lichtdruckflügel von 12,8 mm Durchmesser gegangen war. Dieser Betrag wurde für dicke und dünne Silberschichten experimentell festgestellt, um angenähert den durchschnittlichen Einfluß der Schichten auf die Lichtdruckmessungen zu finden und man hatte im Mittel erhalten:

- a) „Luft“: 1,40 Proz., b) „Rotes Glas“: 1,44 Proz.,
c) „Wasserschicht“: 0,46 Proz.

Um einen solchen Betrag muß die Energie E der Normalstrahlung noch verringert werden.¹⁾ Wenden wir diese Korrekturen an und auch die oben erwähnten, von der diffusen Strahlung des Silberkörpers herrührenden, so beträgt die Energie der Normalstrahlung:

$$\begin{aligned} \text{a) „Luft“:} & \quad E_L \cdot \frac{0,986}{0,954}, \\ \text{b) „Rotes Glas“:} & \quad E_G \cdot \frac{0,986}{0,954}, \\ \text{c) „Wasserschicht“:} & \quad E_W \cdot \frac{0,995}{0,954}. \end{aligned}$$

Folglich ist der Druck, der von einer konstanten Strahlung herrührt, nach Maxwells Formel $p = E(1 + \varrho)/3 \cdot 10^{10}$ berechnet, für $\varrho = 0,848$

1) Da durchschnittlich die Tangente des Öffnungswinkels des einfallenden Lichtstrahles gegen $1/40$ betrug, war es nicht nötig, für schiefe Inzidenz eine Korrektur anzubringen. Ferner war die Innenseite der Glasglocke geschwärzt und der Nullpunkt der Drehwaage so gewählt, daß keine von den Fenstern reflektierte Energie Druckwirkungen ausüben konnte.

a) „Luft“:

$$p = E_L \cdot \frac{0,986}{0,954} \cdot \frac{1,848}{3 \cdot 10^{10}} = 1,108 \cdot \frac{0,986}{0,954} \cdot \frac{1,848}{3 \cdot 10^{10}} \cdot 10^6 \text{ Dynen}$$

$$p = (7,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ Dynen.}$$

b) „Rotes Glas“:

$$p = E_G \cdot \frac{0,986}{0,954} \cdot \frac{1,848}{3 \cdot 10^{10}} = 1,078 \cdot \frac{0,986}{0,954} \cdot \frac{1,848}{3 \cdot 10^{10}} \cdot 10^6 \text{ Dynen}$$

$$p = (6,86 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ Dynen.}$$

c) „Wasserschicht“:

$$p = E_W \cdot \frac{0,995}{0,945} \cdot \frac{1,848}{3 \cdot 10^{10}} = 1,008 \cdot \frac{0,995}{0,954} \cdot \frac{1,848}{3 \cdot 10^{10}} \cdot 10^6 \text{ Dynen}$$

$$p = (6,48 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ Dynen.}$$

Ein Vergleich der beobachteten und berechneten Drucke folgt:

	Beobachtet $p \cdot 10^{-5} \text{ Dynen}$	Berechnet $p \cdot 10^{-5} \text{ Dynen}$	Differenz in Proz.
„Luft“	$p = 7,01 \pm 0,02^1)$	$7,05 \pm 0,03$	-0,6
„Rotes Glas“ . . .	$p = 6,94 \pm 0,02$	$6,86 \pm 0,03$	+1,1
„Wasserschicht“ . .	$p = 6,52 \pm 0,03$	$6,48 \pm 0,04$	-0,6

Die aus Druck- und Energiemessungen erhaltenen Werte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung.

Eine Schätzung des ungefähren Betrages der *Luftstörungen*, die bei der ballistischen Beobachtungsmethode nicht eliminiert wurden, kann man aus folgenden Betrachtungen erhalten.

Wenn Strahlung auf einen Flügel der Drehwaage fällt, wird ein Teil davon durch die Silberoberfläche absorbiert. Aus den Beträgen der regelmäßigen und diffusen Reflexion (Tab. X), aus dem Betrage, der auf die Durchschnittsoberfläche übertragen ist (experimentell bestimmt, aber nicht in Tab. X angegeben), ferner aus der Wirkung des Glasstäbchens und aus dem Reflexionskoeffizient der Glasoberfläche war gefunden worden, daß, wenn die

1) Um den beobachteten Druck mit dem aus der Energie berechneten vergleichen zu können, wurden für die drei verschiedenen Wellengruppen (Luft, rotes Glas, Wasserschicht) drei voneinander völlig unabhängige Experimente angestellt. Die Druckwerte 7,01, 6,94 und 6,52 kommen einander nur zufällig nahe. Die Differenz entsteht durch die verschiedene Reflexionskraft der unter 45° geneigten Glasplatte für die verschiedenen Strahlen, sowie auch dadurch, daß die Angaben des Lampengalvanometers G , zusammen mit dem Bolometer R nicht streng proportional den Energiemengen sind, deren gegenseitigen Verhältnis etwa 33 : 60 : 100 für „Wasser“, „rotes Glas“ und „Luft“ ist. Das Lampenbolometer und -Galvanometer diente nur dazu, die kleinen Schwankungen der Lichtintensität zu kontrollieren, die selten mehr als 10 Proz. von jeder Seite des Mittelwertes betragen

Silberseite des Flügels dem Lichte zugekehrt war, der Absorptionskoeffizient bei Strahlung durch „Luft“ 6 Proz., und wenn die Glasseite nach vorn stand, dann 18 Proz. betrug.

Die ganze Kraft, die auf den Flügel einwirkte, zerfiel in zwei Komponenten, eine die von dem Strahlungsdruck, und eine, die von der Luftereinwirkung herrührte. F_s sei die Kraft, die von der ersten Ursache herrührt, wenn wir annehmen, daß die gesamte Strahlung absorbiert werde, und F_L sei der von der zweiten Ursache herrührende Effekt unter derselben Voraussetzung. Dann beträgt der gesamte Effekt, wenn die Silberseite dem Lichte zugekehrt ist und die Strahlung durch „Luft“ geht, gleich $1,92 F_s + 0,06 F_L$. Steht die Glasseite nach vorn, ist der ganze Effekt $1,776 F_s - 0,18 F_L$. Setzen wir diese Ausdrücke gleich den entsprechenden reduzierten Ausschlägen (Tab. III, Kolumne 11 und 12), so haben wir zwei Gleichungen, aus welchen der Wert von F_s und F_L erhalten werden kann. Hiernach ist also der Effekt, der von der Einwirkung des Gases auf den Flügel herrührt, annähernd bestimmt und damit auch der Betrag $0,06 F_L$, der bei der Bildung von Kolumne 13 (als Mittel aus den beiden vorhergehenden) nicht eliminiert ist.

Wenden wir diese Methode auf sämtliche Resultate der Tab. III an (mit Ausnahme derjenigen Resultate, die mit schlechtem Spiegel, wie unser Notizbuch angibt, erhalten sind), so beträgt die Luftereinwirkung, die bei den ballistischen Ausschlägen für „Luft“ auftritt, 0,8 Proz. Verfahren wir ebenso mit den Werten der Tab. IV, so beträgt die Luftereinwirkung bei „rotem Glas“ 1,1 Proz. und bei Wasserschicht 0,3 Proz. Das Vorzeichen von F_L erscheint negativ, was he deutet, daß die Luftwirkung saugend war.

Diese Betrachtung hat zur Voraussetzung, daß die Glasseiten der Flügel während der Expositionsdauer weder durch Absorption noch durch Wärmeleitung von der Silberschicht aus erwärmt wurden. Der Effekt einer solchen Absorption oder Leitung hätte den berechneten Luftereinfluß vermindern müssen. Wie bei den statischen Beobachtungen vermutet wurde, ist die Luftereinwirkung bei den ballistischen Messungen der Größe nach vergleichbar mit den berechneten Werten, wie sie oben erhalten wurden und von demselben Vorzeichen. Beide Überlegungen zeigen, daß die Luftereinwirkung auch im ungünstigsten

Fälle 1 Proz. des Strahlungsdruckes nicht überschreitet. Wegen der Kleinheit und Undefiniertheit wurde an den endgültigen Werten für den Druck keine Korrektur für die Luftstörung angebracht. Bei den Resultaten der Druck- und Energiemessungen sind die wahrscheinlichen Fehler mit angegeben; eine Zusammenstellung der prozentischen Genauigkeit der anderen Werte, die in den Berechnungen vorkommen, sowie die Beeinflussung des endgültigen Resultates wird in folgendem mitgeteilt.

1. Größen, die sich auf einzelne Serien beziehen:

a) Druckwerte:

Schwingungsdauer T . . .	genau auf 0,2 Proz.,	bewirkt am Resultat	0,0 Proz.
Hebelarm der Drehwaage l . . .	" " 0,1 " " " "	" " " "	0,0 " "
Konstante des Galv. G_1 . . .	" " 0,5 " " " "	" " " "	0,0 " "
Expositionsauer	" " 0,4 " " " "	" " " "	0,1 " "

b) Energiewerte:

Konstante des Galv. G_1	genau auf 0,1 Proz.,	bewirkt am Resultat	0,0 Proz.
" " " G_2	" " 0,5 " " " "	" " " "	0,0 " "

2. Größen, die sich auf endgültige Durchschnittswerte beziehen:

a) Druckwerte:

Torsionskraft des Fadens	genau auf 0,2 Proz.,	bewirkt am Resultat	0,2 Proz.
Reduktionsfaktor 1,837 . . .	" " 0,1 " " " "	" " " "	0,1 " "
" 1,550 für G	" " 0,2 " " " "	" " " "	0,2 " "
Reflexion der Flügeloberflächen	" " 0,4 " " " "	" " " "	0,2 " "

b) Energiewerte:

Gewicht des Silberscheibchens	genau auf 0,1 Proz.,	bewirkt am Resultat	0,1 Proz.
Temperaturkalibrierung des Silberscheibchens . . .	" " 0,5 " " " "	" " " "	0,5 " "
Diffuse Reflexion der Rußschicht	" " 0,5 " " " "	" " " "	0,1 " "

Die Übereinstimmung der Werte von „Luft“, „rotes Glas“ und „Wasserschicht“ mit der Theorie innerhalb der Beobachtungsfehler beweist, daß der Strahlungsdruck nur von der Intensität der Strahlung und nicht von der Wellenlänge abhängt.

Die Maxwell-Bartolische Theorie ist somit innerhalb der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler quantitativ bestätigt.

Hanover N. H., Wilder Laboratory, Dartmouth College,
Dezember 1902.

(Eingegangen 2. März 1903.)

2. Zur Theorie der Serienspektren; von Walter Ritz.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

Die merkwürdigen Gesetze, die von Balmer¹⁾, Kayser und Runge, und Rydberg in vielen Linienspektren entdeckt worden sind, zeigen bekanntlich, daß die Eigenschwingungen des Lichterregers einen durchaus anderen Typus besitzen als die uns aus der Elektrodynamik, Elastizitätstheorie und Hydrodynamik bekannten Fälle von Eigenschwingungen. Während in letzteren die Schwingungszahlen ν , als Funktionen willkürlicher ganzer Zahlen dargestellt, für große Werte dieser Zahlen arithmetische Progressionen bilden, welches auch immer die Gestalt der schwingenden Körper sei, und somit niemals zwischen zwei endlichen Werten von ν unendlich viele Eigentöne liegen, so findet genau das Gegenteil für die den Serienspektren (und wie es scheint, auch den Bandenspektren) entsprechenden schwingenden Systeme statt.

So ist das Wasserstoffspektrum bekanntlich mit außerordentlicher Genauigkeit darstellbar durch die Balmersche Formel, die man schreiben kann

$$\frac{10^8}{\lambda} = 109\,675,0 \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right],$$

wo λ der Reihe nach die auf Vakuum reduzierten Wellenlängen der Wasserstofflinien in Ångströmeinheiten (10^{-8} cm) bedeutet, wenn $m=3, 4, 5 \dots 32$ gesetzt wird.²⁾ Mit unendlich wachsendem m nähern sich die $1/\lambda$ immer wachsend einer endlichen Grenze, in deren Nähe unendlich viele Spektrallinien sich häufen.

Dabei ist die Genauigkeit, mit welcher sich diese Formel an die Erfahrung anschließt, eine so außerordentliche, und die Feinheit der Messungen so groß, daß nur wenige physikalische Gesetze in dieser Hinsicht mit jener Formel vergleichbar sind. Beim Versuch sie theoretisch zu begründen wird man somit

1) J. J. Balmer, Wied. Ann. 25. p. 80. 1885.

2) Näheres vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. Aufl. 2. p. 504. 1902.

zunächst von der Voraussetzung ihrer absoluten Genauigkeit ausgehen dürfen.

Die ganz ähnlichen Gesetze anderer Linienspektren sind weiter unten zusammengestellt. Auch sie zeigen stets eine Häufungsstelle der Schwingungszahlen im Endlichen.

Daß eine solche Häufungsstelle auf Grund der bekannten Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right],$$

die für alle Schwingungsprobleme der Elastizitäts- und Elektrizitätstheorie maßgebend ist, nie eintreten kann, ist bekannt. Für festgehaltene Begrenzung ist der strenge Beweis von Hrn. Poincaré¹⁾ erbracht worden. Zwar können bei geeignet gewählten Bedingungen mehrere Eigenschwingungen sehr nahe zusammenfallen, doch ist ihre Zahl stets endlich, und sie weisen auch nicht annähernd die von der Balmerschen Formel geforderte Gesetzmäßigkeit auf.

Danach scheint die Anlehnung an die geläufigsten Hypothesenbildungen der Physik sehr erschwert. Bedenkt man noch, daß der Schluß aus den Schwingungszahlen eines zur Zeit uns noch ganz unbekannten Systems auf die Gesetze seiner Bewegung kein eindeutiger ist, so wird man die Aufgabe der Theorie so stellen dürfen:

Unter möglichster Anlehnung an Mechanik oder Elektrodynamik sollen physikalisch anschauliche, mathematische Operationen angegeben werden, deren Interpretation durch die Schwingungen eines geeigneten „Modells“ für diese auf die Gesetze der Serienspektren führen; die Theorie soll gestatten, die empirischen Formeln zu verbessern, unter einheitlichen Gesichtspunkt zu ordnen und neue Gesetze aufzudecken.

In diesem Sinn der Fragestellung hoffe ich die Aufgabe im folgenden gelöst zu haben. Nach einer Übersicht des vorliegenden empirischen Materials werden zunächst aus einem geeigneten, möglichst einfachen Ansatz für die potentielle Energie eines zweidimensionalen Kontinuums (es sind Fernwirkungen angenommen) die Bewegungsgleichungen desselben auf Grund des *Prinzips der kleinsten Aktion* abgeleitet. Es ergeben sich eine Hauptgleichung

1) H. Poincaré, Rendic. del circ. mat. di Palermo 8. p. 57. 1894.

und gewisse Randbedingungen; die Lösung dieser Gleichungen zeigt, daß die Gesamtheit der Eigenschwingungen des Systems das Wasserstoffspektrum darstellt.

Auf die Spektren anderer Elemente wird man geführt, wenn man die Hauptgleichung der Bewegung und die Gestalt des Systems ungeändert läßt und nur die Randbedingungen variiert. *Diese Annahme führt nämlich zu Formeln, die bei geringerer Anzahl der verfügbaren Konstanten eine besonders im roten Teil des Spektrums wesentlich höhere Annäherung an die Erfahrung darstellen als bisher erreicht war.* Auch ergeben sich Beziehungen zwischen verschiedenen Serien, die zum Teil von Rydberg wegen der Unvollkommenheit seiner Formel nur vermutet werden konnten. Der sogenannten zweiten Konstante der Formeln von Kayser und Runge, die von Element zu Element auffallend wenig veränderlich sich zeigte, entspricht in den neuen Formeln eine *exakt universelle Größe*, etc. Da somit die gemachten Voraussetzungen mehr als bloß formale Bedeutung zu haben scheinen, wurde schließlich der Versuch gemacht, durch geeignete Hülfsannahmen die *Ausstrahlungsfähigkeit der Obertöne des Systems* zu erzielen.

Auf Bandenspektren findet die Theorie keine Anwendung.

Die empirischen Gesetze.

Mit λ wird im folgenden stets die *Wellenlänge in Luft* nach Rowlands Skala und in Ångströmeinheiten bezeichnet; mit ν die *Wellenzahl*, d. h. die Anzahl Wellenlängen, die im Vakuum auf 1 cm fallen; abgesehen von der Luftbrechung ist $\nu = 10^8 \lambda^{-1}$; ν ist der Anzahl Schwingungen pro Sekunde proportional. Endlich sei N der Koeffizient der Balmerschen Formel, aus Rowlands Messungen für H_α , H_β , H_γ abgeleitet. Es ist also

$$N = 109\,675,0.$$

Dann schreibt sich die Balmersche Formel

$$\nu = N \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right], \quad m = 3, 4, \dots$$

Von Pickering¹⁾ ist im Spektrum des Sternes ζ Puppis, der die Wasserstofflinien sehr stark zeigt, eine neue Serie von

1) H. W. Pickering, Harvard College Observatory Circular Nr. 12. 1896; Astrophys. Journ. 4. p. 369. 1896.

Linien gefunden worden, deren Wellenzahlen sich sehr genau darstellen lassen durch die Formel

$$\nu = N \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{(m + 0,5)^2} \right], \quad m = 3, 4, 5 \dots$$

($m = 2$ fällt ins Ultrarot). Pickering hat diese Serie mit der Balmerschen zu einer Formel vereinigt, wobei der Balmerischen die geraden, der neuen die ungeraden Ordnungszahlen zukommen. Doch haben Kayser¹⁾ und Rydberg²⁾ nachgewiesen, daß nach der Analogie aller anderen Spektren diese Darstellung nur zufällig möglich ist, daß wir vielmehr in der Balmerischen Serie die sogenannte erste Nebenserie, in der Pickeringischen die zweite Nebenserie von Wasserstoff haben.

Für $m = 1$ ergibt sich nun $\nu = -21\,325,7$, $\lambda = 4687,88$. Nach Analogie der anderen Spektren sollte eine hervorragend starke Linie, die Grundlinie der Hauptserie diese Wellenlänge aufweisen, was sich glänzend bestätigt hat.³⁾ Die weiteren Linien der Hauptserie liegen im Ultraviolett und sind wegen der atmosphärischen Absorption unsichtbar. Die Formel der Hauptserie ist nach Rydberg

$$\nu = N \left[\frac{1}{(1,5)^2} - \frac{1}{m^2} \right], \quad m = 2, 3 \dots$$

Danach besteht das Wasserstoffspektrum der Nebelsterne aus drei Serien: einer sehr intensiven, weit im Ultraviolett endigenden Serie mit scharfen Linien, der „Hauptserie“; einer weniger intensiven „Nebenserie“ mit verbreiterten Linien, der einzigen, die wir künstlich darstellen können; und einer noch schwächeren, aber schärferen „zweiten Nebenserie“, die an demselben Punkt endigt wie die erste Nebenserie. In jeder dieser Serien nimmt die Intensität ab mit wachsender Ordnungszahl.

Ganz ähnlich gebaut erweist sich das Spektrum von Lithium.⁴⁾ Auch hier ordnen sich die Linien in drei Serien mit genau dem besprochenen Aussehen; wieder zeigt sich ein immer näheres Zusammenrücken der Linien jeder Serie, wenn man von Rot nach Violett geht.

1) H. Kayser, *Astroph. Journ.* 5. p. 243. 1897.

2) J. R. Rydberg, *Astroph. Journ.* 6. p. 233. 1897.

3) J. R. Rydberg, l. c. p. 235.

4) Die Linien sind wahrscheinlich sehr enge Paare, vgl. A. Hagenbach, *Ann. d. Phys.* 9. p. 729. 1902.

Auch Na, K, Rb, Cs zeigen dieselbe Erscheinung, nur sind die Linien doppelt. Von Hartley¹⁾ und Julius²⁾ ist bemerkt worden, daß der Abstand der Komponenten jedes Paares, gemessen in der Skala der Wellenzahlen, also $\nu_1 - \nu_2$, konstant ist. Dies „Gesetz der konstanten Differenzen“ hat sich von höchst allgemeiner Gültigkeit erwiesen.

Dies gilt für die Nebenserien. Für die Hauptserie werden die Paare mit zunehmendem ν immer enger; das rote Paar zeigt dieselbe Differenz $\nu_1 - \nu_2$ wie die Nebenserien.

Die Elemente der zweiten Mendelejefschschen Gruppe zeigen Triplets an Stelle der Doppellinien; die Hauptserie ist noch nicht gefunden, für die Nebenserien gilt wieder das Gesetz der konstanten Differenzen.

Bei Helium³⁾ hat man zwei Nebenserien und eine Hauptserie von Doppellinien, dann noch zwei Nebenserien und eine Hauptserie von einfachen Linien. Das sogenannte Compound-spektrum⁴⁾ von O zeigt dieselbe Anordnung, nur daß an Stelle der Doppellinien Triplets treten; an Stelle der einfachen Linien Doublets.

Wenn die Linien einer Serie wegen ihres gemeinsamen wohl ausgeprägten physikalischen Charakters schon sehr früh in vielen Fällen als zusammengehörig erkannt waren, so haben die Untersuchungen von Runge und Paschen⁵⁾ über das Verhalten der Serienlinien im magnetischen Feld diese Zusammengehörigkeit, *unabhängig* von jeder mathematischen Darstellung, definitiv dargetan. Danach zeigen alle Linien einer und derselben Serie qualitativ und quantitativ dieselbe meist ziemlich komplizierte Zerlegung, wenn man die Skala der Wellenzahlen zu Grunde legt; die verschiedenen Komponenten eines Triplets geben verschiedene Zerlegungen, ebenso die verschiedenen Serien. Die Zerlegung (in der ν -Skala) entsprechender

1) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **41**. p. 84. 1882; Phil. Mag. (5) **31**. p. 359. 1891.

2) V. A. Julius, Natuurk. Verh. der Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**. 1888.

3) C. Runge u. F. Paschen, Astrophys. Journ. **3**. p. 4. 1896.

4) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. **61**. p. 641. 1897.

5) C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 380 u. p. 720. 1902; Abhandlungen d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. 1902.

Linien verschiedener Elemente ist qualitativ und quantitativ dieselbe. Man hat hier ein von aller Willkür freies Mittel, die Linien zu Serien zu ordnen.

Es handelte sich nun darum, für diese Serien Formeln aufzustellen, die der Balmerschen entsprechen. Dies ist gleichzeitig von Kayser und Runge¹⁾ und Rydberg²⁾ versucht worden, und zwar ordnen sie die Spektren im wesentlichen ganz in derselben Weise.

Die Formel von Kayser und Runge lautet bekanntlich:

$$\frac{1}{\lambda} = a + \frac{b'}{m^2} + \frac{c}{m^4}, \quad m = 3, 4, \dots,$$

die von Rydberg

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(n + \mu)^2}, \quad n = 1, 2, 3,$$

die von Runge und Paschen

$$\frac{1}{\lambda} = a' + \frac{b'}{n^2} + \frac{c'}{n^3}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Die Konstanten a, A, a' geben die Grenzen der Serien; b, B, b' variieren nur wenig von Serie zu Serie.

Für die rote Linie der Hauptserie nehmen Kayser und Runge zumeist die Ordnungszahl 3 an, um den bestmöglichen Anschluß an die Beobachtung zu erhalten. Bei Li, He dagegen zeigt sich, daß $n = 2$ gewählt werden muß. Rydberg hat überall $n = 2$ (wenn seine Konstante μ zwischen $-0,5$ und $+0,5$ genommen wird). Da in der Hauptserie von Wasserstoff

$$\frac{1}{\lambda} = N \left[\frac{1}{(1,5)^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

die Grundlinie der Ordnungszahl $m = 2$ entspricht, so ist letztere Wahl sicher die zweckmäßigere. Bei allen Formeln werden die Grundlinien ($n = 2, 3$) schlecht dargestellt.

Daß Rydbergs Formel der von Kayser und Runge in gewissem Sinn überlegen ist, zeigt die Pickeringische H -Serie, deren Gleichung

$$\frac{1}{\lambda} = N \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{(m + 0,5)^2} \right]$$

genau die Rydbergsche Form hat.

1) H. Kayser u. C. Runge, Abhandlungen d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1889, 1890, 1891, 1892.

2) J. R. Rydberg, K. Svenska Akad. Handl. 23. 1889.

Rydberg hat auf Grund seiner Formel eine Anzahl Gesetze gefunden, die von Kayser und Runge zum Teil bestätigt wurden.

I. *Die beiden Nebenserien endigen an derselben Stelle*; bestehen sie aus Doppellinien, so hat man zwei den beiden Serien gemeinsame Konvergenzpunkte. Die ersten Konstanten A müssen dann in den Formeln der beiden Serien identisch sein. Die Prüfung dieses Gesetzes erfordert Extrapolation auf $m = \infty$, und das Gesetz zeigt sich bei den Formeln von Kayser und Runge weniger genau erfüllt wie bei den Rydbergschen. Eine Zusammenstellung der Werte von A , die an dem Gesetz kaum einen Zweifel lassen, gibt Rydberg ¹⁾

II. *Die Doppellinien der Hauptserien haben eine gemeinsame Grenze*, wie auch Kayser und Runge angeben.

III. *Die Linien der ersten Nebenserie haben einen komplizierten Bau*: nicht die intensivsten Linien, sondern die „Satteliten“ geben untereinander die konstante Differenz der Wellenzahlen, und zwar dieselbe wie die Paare bez. Triplets der zweiten Nebenserie.

IV. *Die Differenzen v_1, v_2 sind innerhalb einer und derselben Gruppe chemisch verwandter Elemente proportional dem Quadrat des Atomgewichtes*. Diese Beziehung gilt nur angenähert.

V. *Eine letzte wichtige Beziehung verbindet die Hauptserie mit der zweiten Nebenserie*. Schreibt man für erstere

$$(1) \quad v = A - \frac{N}{(m+a)^2}, \quad m = 2, 3 \dots,$$

für letztere aber

$$(2) \quad v = S - \frac{N}{(m+s)^2}, \quad m = 2, 3 \dots,$$

so findet man, daß

$$A = \frac{N}{(1+s)^2}, \quad S = \frac{N}{(2+a)^2}$$

so daß beide Serien sich zusammenfassen lassen in

$$(3) \quad \pm v = N \left[\frac{1}{(m+s)^2} - \frac{1}{(n+a)^2} \right].$$

1) J. R. Rydberg, Rapports présentés au Congrès international de physique 2. p. 212. Paris 1900.

Das Vorzeichen ist so zu wählen, daß ν positiv wird. Für die Hauptserie ist $m=1$, $n=2, 3, 4 \dots$; für die zweite Nebenserie $n=2$, $m=1, 2 \dots$. Für die rote Linie der Hauptserie ist

$$\nu = N \left[\frac{1}{(1,5)^2} - \frac{1}{(2 + \mu)^2} \right];$$

ihr ν wäre also gleich der Differenz $A - S$ der Grenzen von Hauptserie und Nebenserien.

Die erste Beziehung läßt sich recht genau prüfen und erweist sich als richtig, soweit die Sicherheit der extrapolierten Grenzen reicht.¹⁾

Die zweite Aussage der Gleichung (3) ist:

Die erste Linie der zweiten Nebenserie ($n=2$, $m=1$) ist identisch mit der ersten Linie der Hauptserie ($m=1$, $n=2$).

Diese Beziehung scheint zunächst nur eine rohe Annäherung zu sein, und wurde bis jetzt als solche betrachtet.²⁾ Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Prüfung derselben eine sehr weite Extrapolation der Formel (2) verlangt, nach der Seite der kleineren Ordnungszahlen hin. Schon von $n=3$ auf $n=2$ wird die Extrapolation recht ungenau, sie kann für $n=1$ ganz unsicher werden, aber es ist durch diese mangelhafte Übereinstimmung mit der Beobachtung nichts gegen die Zusammengehörigkeit der Serien bewiesen. Sehr gestützt wird dieselbe dagegen durch folgende Tatsachen:

Betrachtet man ein Spektrum von Doppellinien, so folgt bekanntlich³⁾ aus den Rydbergschen Beziehungen, daß sich die kleineren Wellenlängen der Doublets der Hauptserie und die größeren in der zweiten Nebenserie entsprechen, und vice versa. Nun findet sich:

1. Die Intensitäten der Komponenten der Doublets zeigen in der Hauptserie die umgekehrte Reihenfolge wie in der zweiten Nebenserie.

2. Die Abstände der Komponenten sind durch die Formeln sehr genau beschrieben⁴⁾ (näheres vgl. unten).

1) J. R. Rydberg, *Rapports etc.* 2. p. 214, gibt eine Zusammenstellung.

2) H. Kayser, *Handbuch* 2. p. 557. 1902.

3) Vgl. J. R. Rydberg, l. c.; C. Runge u. F. Paschen, *Wied. Ann.* 61. p. 664. 1897.

4) C. Runge u. F. Paschen, *Wied. Ann.* 61. p. 664. 1897.

3. Die ersten (mehr nach Rot gelegenen) Komponenten der Douplets der Hauptserie zerlegen sich im magnetischen Feld genau wie die zweiten Komponenten der Douplets der zweiten Nebenserie, und vice-versa.¹⁾

Besonders letztere Beobachtung spricht sehr für einen wirklichen Zusammenhang. Auch ist bemerkenswert, daß bei Wasserstoff, wo die Formeln sich der Erfahrung am besten anschließen, die Rydbergschen Beziehungen sich als vollkommen exakt erwiesen haben.

Vorgreifend bemerke ich, daß die gerade für die niederen Ordnungszahlen viel genaueren Formeln, die ich auf Grund der Theorie gefunden habe, eine weit bessere Übereinstimmung der Rydbergschen Regeln mit der Erfahrung geben: bei allen Elementen, wo beide Serien bekannt sind, fällt die extrapolierte Grundlinie der zweiten Nebenserie in die unmittelbare Nähe der Grundlinie der Hauptserie; in den Tabellen (vgl. unten) sind direkt beide Serien durch eine einzige Formel dargestellt.

Weiter zeigte sich, daß die zweite Konstante der neuen Formeln genau universell ist, ein Resultat, dessen Deutung sich als sehr einfach erweist.

Schon Balmer betrachtete seine Formel als Spezialfall von

$$\frac{1}{\lambda} = N \cdot \frac{m^2 - n^2}{m^2 n^2} \quad (m, n = 1, 2, 3 \dots).$$

Ebenso wird man vermuten, daß Wasserstoff außer der Serie $\pm \nu/N = 1/(1,5)^2 - 1/m^2$ auch noch die Serien $\pm \nu/N = 1/(2,5)^2 - 1/m^2$, $\pm \nu/N = 1/(3,5)^2 - 1/m^2$ etc. zeigt. Es lauten dann die Formeln des H-Spektrums:

$$(A) \quad \pm \frac{\nu}{N} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}; \quad \pm \frac{\nu}{N} = \frac{1}{(n + \frac{1}{2})^2} - \frac{1}{m^2}, \quad m, n = 1, 2, 3 \dots$$

Berücksichtigt man noch die Darstellbarkeit der Haupt- und Nebenserie durch eine einzige Formel bei allen Elementen, soweit die Erfahrung reicht, so wird man wohl mit Rydberg es als sehr wahrscheinlich betrachten dürfen, daß die Serienformeln eigentlich mit zwei willkürlichen ganzen Zahlen zu schreiben sind.

1) C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 380, 720. 1902; H. Kayser, Handbuch 2. p. 670. 1902.

Dabei hätten dann positive und negative Schwingungszahlen dieselbe Bedeutung. Man erkennt sofort, da $N = 109\,675,0$, daß die nicht beobachteten Grundlinien, die den Ordnungszahlen 1, 2 in den Serien entsprechen, ins äußerste Ultrarot bez. Ultraviolett fallen. Denn es entsprechen sich folgende ν und λ :

$\nu = 10\,000$	17 000	32 000	50 000	
$\lambda \text{ \AA.-E.} = 10\,000$	5 900 (<i>D</i> -Linien)	3 100	2 000	{ Grenze der bekannten Spektren.

Weitere Serien, die den Formeln $\pm \nu = N[1/m^2 - 1/n^2]$, $m = 1, 3, 4, \dots$ entsprechen, liegen ganz im Ultrarot bez. Ultraviolett, bis auf die schon von der Balmerischen Serie aufgenommenen Linien; ihre Intensität ist wahrscheinlich geringer als die der letzteren Serie.

Die Formeln (A) verlangen also, daß im äußersten Ultrarot bez. Ultraviolett weitere Serien des Wasserstoffs parallel der bekannten verlaufen, ihre Wellenlängen sind durch obige Formeln (A) sehr genau voraus zu berechnen.

Bei den anderen Elementen gilt ähnliches, es sind in noch unbekannten, oder sehr mangelhaft bekannten Gebieten des Spektrums neue Serien zu erwarten, die sich aus den bekannten durch die unten angegebenen Formeln extrapolieren lassen. Die wenigen Spektren, bei welchen sich im Gelb und Blau Linien ergeben würden, lassen die genaue Berechnung nicht zu, da die Hauptserien noch nicht bekannt sind. (Näheres vgl. unten).

Eine entscheidende Prüfung der zu (A) führenden Annahme muß also der Zukunft überlassen bleiben. Doch scheint es wohl im jetzigen Stand unserer Kenntnisse der Linienspektren *notwendig* sie heranzuziehen, um zu einigem Verständnis der Tatsachen zu gelangen.¹⁾ Die Möglichkeit einer künftigen Prüfung dieser Hypothese rechtfertigt dieselbe ebenfalls; es liegen daher die Formeln

$$\pm \nu = N \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]; \quad \pm \nu = N \left[\frac{1}{(n + \frac{1}{2})^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

der hier vorgetragenen Theorie zu Grunde.

1) Bei den Bandenspektren ist von Deslandres (näheres bei H. Kayser, Handbuch 2. p. 470—495. 1902) die Abhängigkeit von drei willkürlichen ganzen Zahlen *nachgewiesen* worden.

Die Grundlagen der Theorie.

Für die Theorie der Spektrallinien kommen von vornherein zwei verschiedene Annahmen in Betracht. Man kann, ausgehend vom Zeemanphänomen, die Schwingungen einzelner Körper bez. Elektronen untersuchen, die sich in verschiedenen Gleichgewichtslagen oder Konstellationen befinden. Abgesehen von dem schon erwähnten Einwand von Lord Rayleigh, daß sich dann die einfachsten Gesetze auf das Quadrat der Schwingungszahl, nicht auf diese selbst beziehen (wie es die Balmerische Formel, das Gesetz der konstanten Differenz u. a. erfordern), scheint es sehr schwer auf diesem Weg eine zweifach unendliche Anzahl von Linien, wie sie bei den Linienspektren zu erwarten ist, oder gar eine dreifach unendliche, wie sie Deslandres¹⁾ Gesetze für Bandenspektren erfordern, zu erhalten. Gerade letzterer Umstand zwingt für die Bandenspektren auf Schwingungen eines (nach Runge²⁾ positiv elektrischen) dreidimensionalen Körpers zurück zu greifen, und führt dann von selbst zur Annahme, daß die *Linienspektren ihren Ursprung den Eigenschwingungen zweidimensionaler Gebilde verdanken*.

Dies soll unsere Grundannahme sein.

Bei dieser Auffassung wird sich insofern eine Analogie unserer schwingenden Fläche zu elastischen Membranen ergeben, als beide eine zweifach unendliche Anzahl von Knotenlinien aufweisen können, und ihre Schwingungszahlen Funktionen zweier willkürlicher ganzer Zahlen sind, wie die Formel

$$\pm \nu = N \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

verlangt. Mathematisch eingekleidet besagt diese Annahme, daß jede stetige, für den Zustand charakteristische Größe q in ihrer Abhängigkeit vom Ort durch eine *oszillierende Funktion* gegeben ist.

Man vergleiche die Formel

$$\pm \nu = N \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

1) H. Deslandres, Compt. rend. 110. p. 748. 1890.

2) H. Kayser, Handbuch 2. p. 660. 1902.

mit der für eine transversal schwingende, quadratische Membran gültigen Formel:

$$(A) \quad p^2 = b[n^2 + m^2], \quad \begin{array}{l} m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots, \\ n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots, \end{array}$$

wo b eine Konstante, p die Schwingungszahl bedeutet. Sind die Seitenlängen $2a$, sind die Koordinatenachsen durch den Mittelpunkt parallel zu den Seiten gelegt und ist der Rand festgehalten, dann ist das Integral der Elastizitätsgleichungen von der Form:

$$A \sin(p t + c) \sin \frac{m \pi x}{a} \sin \frac{n \pi y}{a}$$

(A, c , Konstanten). Daß die Quadrate der ganzen Zahlen m, n ohne weiteren Faktor verbunden erscheinen, ist Folge der Gleichwertigkeit des Quadrates in der x - und y -Richtung. Daß ganze Zahlen und nicht, wie gewöhnlich, Wurzeln transzendenter Funktionen auftreten, folgt aus dem Umstand, daß in dem Integral nur sinus und cosinus vorkommen; die eingeführte Grundannahme führt also in wohl nicht allzu willkürlicher Weise dazu, für das dem Wasserstoffspektrum entsprechende schwingende Gebilde ebenfalls nur mit trigonometrischen Funktionen zu operieren. Damit ist die allgemeine Form der Lösungen der gesuchten Bewegungsgleichungen festgestellt; für die Schwingungszahlen sollen sich außerdem die Formeln

$$(B) \quad \pm \nu = N \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] \quad \text{oder} \quad \pm \nu = N \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(m + \frac{1}{2})^2} \right]$$

ergeben. Die Aufgabe ist nun, einfache Ansätze für die potentielle Energie des Systems zu finden, die zu solchen Bewegungsgleichungen führen.

Drei Unterschiede zwischen den Formeln (A) und (B) charakterisieren nun die Spektralschwingungen gegenüber den Schwingungen elastischer Körper.

1. Bei unendlich wachsenden Ordnungszahlen m, n wird p unendlich, ν aber nicht.

2. Die Formel (A) enthält die Schwingungszahl p im Quadrat, in (B) dagegen tritt sie in der ersten Potenz auf.

3. Die Formel (A) ist in m und n symmetrisch, (B) aber nicht.

Es sei noch bemerkt, daß bei den Spektralschwingungen ebenso wie in der Elastizitätstheorie, das Superpositionsprinzip gelten muß, die Grundgleichungen also linear sein müssen. Dieselben sollen jetzt aus dem Hamiltonschen Prinzip unter Zugrundelegung einer geeigneten Form für die potentielle Energie abgeleitet werden.

Systeme mit endlicher Grenze der Schwingungszahlen.

Aus später zu erörternden Gründen lassen sich x und y in den folgenden Gleichungen nicht, wie zuerst nahe liegen möchte, auf einer Kugelfläche interpretieren. Als *weitaus einfachste* Interpretation erweist sich die Annahme eines *ebenen, schwingenden Quadrates*¹⁾, die von nun an der Betrachtung zu Grunde liegen möge. Die Koordinatenachsen seien durch den Mittelpunkt der Fläche parallel zu den Seiten gelegt; $2a$ sei die Seitenlänge, ρ die Massendichte, do das Flächenelement.

Wir betrachten zunächst den einfachsten Fall, wo eine Größe w , die wir zweckmäßig als eine kleine Verschiebung der Punkte der Quadratfläche F senkrecht zu deren Ebene deuten, zur Beschreibung des Zustandes ausreicht. Dann ist die kinetische Energie des Systems:

$$\iint \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 do.$$

Die potentielle Energie soll auf einer Fernwirkung beruhen, die jedes aus dem Gleichgewichtszustand verschobene Teilchen $x'y'$ auf ein in xy gelegenes ausübt. Diese Wirkung sei proportional der mittleren Krümmung $1/\rho_1 + 1/\rho_2$ der deformierten Fläche in $x'y'$, d. h. bis auf Größen höherer Ordnung proportional

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y'^2} \equiv \Delta w.$$

Ist dann $f((x-x'), (y-y'))$ eine Funktion der relativen Lage der wirkenden Punkte, d. h. der Abstände gemessen parallel zu den Seiten des Quadrates, so sei die „Wirkung“ Ψ im Punkte xy :

$$(a) \quad \Psi = \iint \Delta w f dx' dy'.$$

Als Ausdruck der potentiellen Energie nehme man Φ^2 (analog wie in der Maxwell'schen Theorie); dann besagt das Hamiltonsche Prinzip, daß

$$(1) \quad \int_{t_0}^{t_1} dt \iint d\sigma \left[\frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 - \Phi^2 \right] = \text{Minimum.}$$

Setze man f als Funktion der Entfernung

$$\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}$$

allein an, so erhielte man, selbst wenn nach der Grundannahme w als oszillierend vorausgesetzt wird, für Φ , also für die potentielle Energie keine oszillierende Funktion¹⁾, sodaß der Vorgang nicht von der gewünschten Art sein würde. Zu einem befriedigenden Ansatz führt dagegen folgende Überlegung: Wenn sich auf einer Geraden OX eine Reihe von Punkten nach dem Newtonschen Gesetz anziehen, so ist ihr Potential

$$\sum \frac{m_i m_k}{|x_i - x_k|}.$$

In diese Formel gehen die absoluten Beträge $|x_i - x_k|$ der Entfernungen ein. Dasselbe nehmen wir hier an; man hat dann jedes Integral von der Form

$$\int_a^b \varphi(x') \psi(x - x') dx'$$

zu zerlegen in

$$\int_a^x \varphi(x') \psi(x - x') dx' + \int_x^b \varphi(x') \psi(x' - x) dx',$$

xy kommen dann auch in den Grenzen des Integrals vor, und Φ kann oszillierend werden.

1) Denn wäre Φ oszillierend, so würden bei sehr großer Anzahl der Knotenlinien die Perioden von Φ mit denen von w beliebig klein werden. Nun darf f von der willkürlichen Zahl (m, n) der Knotenlinien natürlich nicht abhängen. Differentiiert man beide Seiten von (a) nach x , so wird für große m, n , $\partial \Phi / \partial x$ unendlich groß gegen Φ ; rechts aber hat man, da die Grenzen bestimmt sind, nur $\partial f / \partial x$ statt f zu setzen; die rechte Seite bleibt von derselben Größenordnung, sobald f und $\partial f / \partial x$ stetig sind, oder die Funktion der Entfernung $\varphi(r)$ Singularitäten wie die in der Potentialtheorie auftretenden besitzt, sodaß das Integral (a) einen Sinn hat. Man erkennt dies leicht durch Anwendung des Mittelwertsatzes.

Besonders naheliegend ist nun die Annahme, daß

$$f(|x - x'|, |y - y'|),$$

und somit die Elementarwirkung *einfach proportional* sei den Entfernungen $|x - x'|, |y - y'|$. Es sei also, unter v eine Konstante verstanden,

$$(2) \quad \Phi = \iint v |x - x'| |y - y'| \Delta w d\sigma'.^1)$$

Dann ist mit dieser Bedingung das Integral (1)

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \iint d\sigma \left[\frac{e}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 - \Phi^2 \right]$$

zum Minimum zu machen.

Vorerst aber eine Bemerkung. Soll diese Form des Hamiltonschen Prinzips anwendbar sein, so muß die *Ausstrahlung vernachlässigt werden dürfen, wenn es sich nur um die Berechnung der Lage der Spektrallinien handelt*. Die geringe Größe der Dämpfung, die durch die hohen Gangunterschiede, bei denen noch Interferenzen erscheinen, einerseits, und durch die unveränderliche Lage der Spektrallinien bei sehr veränderlichen Intensitäten andererseits erwiesen ist, berechtigt wohl zu dieser Annahme. Umgekehrt scheinen erhöhte Dampfdichte und Temperatur, also Vergrößerung der äußeren Einwirkungen nur im Sinne einer Verbreiterung, nicht einer Verschiebung der Spektrallinien zu wirken.²⁾

Das aufgestellte Variationsproblem läßt sich nicht ohne weiteres nach Lagranges Methoden behandeln wegen des dabei auftretenden Integrals Φ . Durch ganz ähnliche Rech-

1) Die Elementarwirkung ist also proportional dem Inhalt eines Rechtecks $|x - x'| |y - y'|$.

2) Hierüber vgl. H. Kayser, Handbuch 2. p. 297 ff. Jedenfalls ist die Verschiebung sehr klein gegen die Verbreiterung der Linie und kommt hier nicht in Betracht.

nungen, wie in den unten ausführlich behandelten Fällen, findet man die Hauptgleichung

$$\varrho \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + 32 v^2 \Delta w = 0$$

und die Randbedingungen

$$\frac{\partial w}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0,$$

unter n die Normale zur Begrenzungslinie des Quadrates verstanden. Als einzige Lösung ergibt sich

$$w = A \sin(vt + c) \sin\left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi x}{a} \sin\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi y}{a}.$$

Hier sind A , c willkürliche Konstanten, m , n ganze Zahlen, $2a$ die Seitenlänge des Quadrates. Die Schwingungszahl v ist gegeben durch

$$\pm v = N \left[\frac{1}{(m + \frac{1}{2})^2} + \frac{1}{(n + \frac{1}{2})^2} \right], \quad \begin{array}{l} m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \infty, \\ n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \infty, \end{array}$$

worin

$$N = \sqrt{\frac{32}{\varrho} \frac{a^2 v}{\pi^2}}$$

gesetzt ist.

Durch die oben gemachten einfachen Annahmen wird man also zu einer Formel geführt, die schon verschiedene wesentliche Eigenschaften der Wasserstoffformel

$$(a) \quad \pm v = 109675,0 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

aufweist: die Schwingungszahlen haben eine Grenze; aus der zunächst auftretenden Formel für das Quadrat der Schwingungszahl läßt sich die Wurzel ausziehen etc. Ein bemerkenswerter Unterschied bleibt im Vorzeichen; durch passende Änderungen in den Grundannahmen kann man genau die Formel (a) erhalten; die vorhergehenden Erörterungen sollten die Berechtigung dieser neuen Annahmen, zu denen wir jetzt übergehen, erweisen. Dieselben würden, unvermittelt auftretend, recht willkürlich scheinen.

Die Balmerische Wasserstoffformel.

Durch die Symmetrie des Quadrates sind nicht nur die Richtungen der Seiten, sondern auch die der Diagonalen ξ , η

ausgezeichnet. Auf letztere als Koordinatenachsen bezogen, sind für die Deformation der Fläche in jedem Punkt charakteristisch die Koeffizienten $\partial^2 w / \partial \xi^2$, $\partial^2 w / \partial \eta^2$, $\partial^2 w / \partial \xi \partial \eta$ der Dupinschen Indicatrix in diesem Punkt (w als z -Koordinate aufgefaßt). Letztere Größe ist das Maß für die Abweichung der Ebene der zwei Hauptkrümmungslinien von den Richtungen der Diagonalen ξ, η . Ist $x' = \xi' + \eta'$, $y' = \xi' - \eta'$, so folgt

$$\frac{\partial^2 w}{\partial \xi' \partial \eta'} = \frac{\partial^2 w}{\partial x'^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial y'^2} = V' w.$$

Diesen Ausdruck werden wir als Maß der Deformation betrachten.

Ferner seien

$$X = |x - x'| - \frac{|x - x'|^2}{2a},$$

$$Y = |y - y'| - \frac{|y - y'|^2}{2a},$$

im folgenden vielfach auftretende Funktionen der absolut genommenen, parallel den Quadratseiten gemessenen Entfernungen je zweier Punkte x, y und x', y' ; $2a$ sei die Seitenlänge des Quadrates. Die „Wirkung“ Φ definieren wir durch

$$(3) \quad \Phi = v \iint XY V' w \, d\sigma$$

(v ist eine Konstante). Die potentielle Energie sei wie oben Φ^2 ; dann fordert das Hamiltonsche Prinzip, daß

$$\int_{t_0}^{t_1} \iint \left[\frac{v}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 - \Phi^2 \right] d\sigma \, dt = \text{Minimum}.$$

Das Integral wird über die ganze Fläche erstreckt, $d\sigma$ ist das Flächenelement. Um diese Variation ausführen zu können, zeigen wir zunächst, daß man die Größe $\Phi = \Phi(x, y)$ auch auffassen kann als abhängig vom Zustand im Punkte x, y allein, d. h. daß man die Integralgleichung (3) durch eine partielle Differentialgleichung ersetzen kann.

Jedes Integral der Form

$$T = \int_{-a}^{+a} \varphi(x) |x - x'| \, dx'$$

muß wegen des auftretenden absoluten Betrages $|x - x'|$ zerlegt werden in

$$T = \int_{-a}^x (x - x') \varphi dx' + \int_{+a}^x (x - x') \varphi dx'$$

Je nach dem Vorzeichen von $x - x'$, $y - y'$, ist also das Integrationsgebiet von Φ in vier Teile zu zerlegen.

Man findet durch Ausführung der Variation¹⁾, wenn man die Hilfsgröße

$$\psi = \iint \Phi X Y d\sigma$$

einführt, eine Hauptgleichung

$$(I) \quad \varrho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + 2v \nabla \psi = 0$$

und die Randbedingungen:

$$\frac{\partial w}{\partial n} = 0; \quad \int_{-a}^{+a} w dx = 0; \quad \int_{-a}^{+a} w dy = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0.$$

Diese Gleichungen bestimmen die Lösung bei gegebenem Anfangszustand vollständig. Aus ihnen folgt, entsprechend den gemachten Voraussetzungen, die *Energiegleichung*

$$\iint \left[\frac{\varrho}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 + \Phi^2 \right] d\sigma = \text{konst. } (t).$$

Führt man

$$\sqrt{\frac{\varrho}{2}} \frac{\partial w}{\partial t} = A, \quad \Phi = B$$

als zwei den Zustand beschreibende Größen ein, so ist die *Analogie des hier aufgestellten Energieausdruckes*

$$\iint (A^2 + B^2) d\sigma$$

mit dem für die elektromagnetische Energie des Äthers gültigen auffallend.

Man kann diese Gleichungen in partielle Differentialgleichungen (Nahwirkung) umwandeln; die Hauptgleichung wird

$$(II) \quad \varrho \frac{\partial^4 w}{\partial t^2 \partial x^2 \partial y^2} + 32 v^2 \nabla^2 w = 0.$$

1) Bezüglich näherer Ausführung vgl. die Göttinger Inauguraldissertation des Verfassers p. 27 ff. Leipzig 1903.

Die einzige, Eigenschwingungen entsprechende Lösung ist

$$(4) \quad w = A \sin(\nu t + c) \cos \frac{m \pi x}{a} \cos \frac{n \pi y}{a},$$

wo A , c willkürliche Konstanten, m , n ganze Zahlen sind. Es ergibt sich für die Schwingungszahl ν

$$q \nu^3 - 2 \nu^2 \cdot \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \frac{16 a^4}{\pi^4} = 0,$$

oder wenn

$$N = \sqrt{\frac{32}{q}} \nu \frac{a^2}{\pi^2},$$

eine Konstante bezeichnet:

$$\pm \nu = N \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad \begin{matrix} m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \infty, \\ n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \infty. \end{matrix}$$

Die Schwingungszahlen des Systems sind durch die verallgemeinerte Balmer'sche Formel gegeben. Für $n=2$, $m=3, 4 \dots 32$ ergibt sich die bekannte Wasserstoffserie. Positive und negative Werte der Schwingungs- und Ordnungszahlen haben dieselbe physikalische Bedeutung.

Nimmt man die Å.-Einheit (10^{-8} cm) als Längeneinheit, so ist

$$109675,0 = \sqrt{\frac{32}{q}} \cdot \frac{\nu a^2}{5,996 \cdot 10^{10}}.$$

Die Knotenlinien der durch (4) dargestellten Bewegung zeigen auffallende Eigentümlichkeiten. Für eine Eigenschwingung, für welche $m=n$ ist, d. h. wenn auf den vier Seiten gleich viele Knotenpunkte liegen, ist $\nu=0$, somit $w=\text{konst.}(t)$, solche Eigenschwingungen sind unmöglich. Sobald $m \leq n$ ist, haben wir dagegen Doppelschwingungen, da die Vertauschung von m mit n die Formeln nicht ändert; es ist dann, wenn A, B Konstanten sind

$$w = \sin(\nu t + c) \left[A \cos \frac{m \pi x}{a} \cos \frac{n \pi y}{a} + B \cos \frac{n \pi x}{a} \cos \frac{m \pi y}{a} \right]$$

das System dieser Schwingungen; die Knotenlinien zeigen die bekannten Figuren. Um zu entscheiden, ob auch mehrfache Schwingungen höherer Ordnung möglich sind, hat man eine diophantische Gleichung 4^{ten} Grades zu behandeln.

Weitere Auffassungen der Grundgleichung.

Bemerkenswerte Transformationen der Grundgleichung ergeben sich, wenn man die, durch direkte Rechnung zu beweisende, Formel

$$\int_{-a}^{+a} \cos \frac{m \pi x'}{a} \cdot X^2 dx' = \frac{12 a^4}{m^4 \pi^4} \cos \frac{m \pi x}{a}$$

benutzt. Es genügt w nämlich den Gleichungen

$$\rho \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \frac{1}{9} \cdot v^2 \int_{-a}^{+a} \int_{-a}^{+a} \nabla \nabla w \cdot X^2 Y^2 d\sigma' = 0,$$

$$\rho \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + 2 v^2 \nabla \int_{-a}^{+a} \int_{-a}^{+a} \nabla w X^2 Y^2 d\sigma' = 0^1),$$

$$\rho \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + v' \nabla \int_{-a}^{+a} \int_{-a}^{+a} w X^2 Y^2 d\sigma' = 0.$$

Diese Formen sind alle geeignet, die Hauptgleichung vollständig zu ersetzen. Zusammen mit den für w geltenden Bedingungen bestimmen sie eine und nur eine Lösung, wie man durch Anwendung trigonometrischer Reihen beweist. Sie können dazu dienen, eine physikalische Deutung der zu Grunde liegenden mathematischen Sätze zu erleichtern.

Auf etwas anderer Grundlage und mit weniger Rechnung erhält man ebenfalls die Balmer'sche Formel, wenn man die „Wirkung“ Φ zunächst durch die eine Kontaktwirkung ausdrückende Gleichung

$$\frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^2 \partial y^2} = 4 v w.$$

- 1) Der Ansatz für die potentielle Energie

$$v^2 \nabla w \cdot \iint \nabla w \cdot X^2 Y^2 d\sigma'$$

führt, bei geeigneten Randbedingungen, zu dieser Formel als Hauptgleichung. Dieser Ausdruck hat die Form eines Selbstpotentials.

definiert, die erst nachträglich durch Fernwirkung zu erklären sein wird. Das Hamiltonsche Integral sei, unter

$$V = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial \xi \partial \eta}$$

die frühere Operation verstanden

$$\int_0^{t_1} \iint d\sigma \left[\frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 - [V \Phi]^2 \right] dt = \text{Minimum.}$$

Hierin führe man w aus (14) ein; die Variation ist sofort ausführbar und gibt

$$\rho \frac{\partial^{10} \Phi}{\partial t^2 \partial x^4 \partial y^4} + 32 v^2 V V \Phi = 0,$$

also für Φ die Grundgleichung (II), die früher für w erhalten war. Als Randbedingungen kann man wählen:

$$\overline{\Phi} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} = 0, \quad \text{also } w = 0,$$

d. h. man hält den Rand fest.

Auch hier ergibt sich:

Die zeitliche Änderung der Energie eines Flächenstückes, also

$$\frac{\partial}{\partial t} \iint \left\{ \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 + \Phi^2 \right\} d\sigma,$$

drückt sich aus durch ein Randintegral über dessen Begrenzung. Die Energie des gesamten Systems bleibt erhalten.

Nicht wesentlich verschieden von den bisher betrachteten Ansätzen verhält sich der Fall, wo man Verschiebungen der Platte in ihrer Ebene voraussetzt, und dementsprechend zwei Komponenten u, v einer in der Plattenebene liegenden gerichteten Größe einführt. Ich halte mich dabei nicht auf und gebe im folgenden eine nicht auf dem Hamiltonschen Prinzip beruhende Auffassung der Vorgänge, die sich aber in ihrer symmetrischen Form den Maxwell'schen Gleichungen sehr nähert.

Seien u, v zwei Größen, die in jedem Punkt den Zustand des schwingenden Quadrates beschreiben, etwa die Verschiebungen zweier sich in diesem Quadrat berührenden Medien, senkrecht zu dessen Ebene. Die Bezeichnungen ρ, X, Y be-

halten ihre frühere Bedeutung. Die Gleichungen der Bewegung seien nun

$$(III) \quad \frac{\partial U}{\partial t} = \varepsilon \iint \nabla V X Y d\sigma', \quad - \frac{\partial V}{\partial t} = \varepsilon \iint \nabla U X Y d\sigma',$$

am Rande sei

$$(IIIa) \quad \bar{U} = 0, \quad \bar{V} = 0.$$

Zur Integration dieser, wie sich ergeben wird, den Vorgang bei gegebenem Anfangszustand eindeutig bestimmenden Gleichungen sei

$$U = U_1(x, y) \sin \nu t, \quad V = V_1(x, y) \cos \nu t$$

gesetzt; es wird (III):

$$\nu U_1 = \varepsilon \iint \nabla V_1 X Y d\sigma', \quad \nu V_1 = \varepsilon \iint \nabla U_1 X Y d\sigma'.$$

Addiert und subtrahiert man diese zwei Gleichungen, so findet man, daß $U_1 + V_1$, $U_1 - V_1$ Lösungen sind von

$$(IV) \quad \begin{cases} \nu w = \varepsilon \iint \nabla w \cdot X Y d\sigma', \\ w = 0 \text{ am Rande.} \end{cases}$$

Der Ansatz trigonometrischer Funktionen führt auf

$$w = A \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{a}, \quad \nu = 4\varepsilon \frac{a^3}{\pi^2} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right],$$

$$U = B \sin(\nu t + c) \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{a},$$

$$V = B \cos(\nu t + c) \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{a},$$

wo A , B , c willkürliche Konstanten bedeuten.

Es ist dies auch die einzige, Eigenschwingungen entsprechende Lösung.¹⁾ Durch Differentiation von (III) findet man für U , V die Grundgleichung (II), p. 281.

Die allgemeinste Lösung der Gleichungen bei beliebigen Anfangsbedingungen stellt sich vermöge der Natur der partikulären Integrale in diesem wie in allen behandelten Fällen dar als eine *Superposition von Eigenschwingungen* nach der Fourierschen Formel, also

$$U = \sum A_{mn} \sin(\nu_{mn} t + c_{mn}) \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{a},$$

$$V = \sum A_{mn} \cos(\nu_{mn} t + c_{mn}) \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{a}.$$

1) Vgl. Diss. p. 42.

Damit hängt zusammen, wie man aus obiger Darstellung von U und V entnimmt, daß die Energie des Systems

$$\iint (U^2 + V^2) d\sigma$$

erhalten bleibt. Die Ähnlichkeit mit dem elektromagnetischen Energieausdruck ist auffallend.

Das Wasserstoffspektrum von ζ Puppis.

Nach Analogie der bisherigen Entwicklungen findet man sofort eine ganze Reihe von Ansätzen, die auf die bisher nur astronomisch beobachtete Hauptserie und die zweite Nebenserie von Wasserstoff, also auf die Formel führen

$$(7) \quad \pm \nu = N \left[\frac{1}{(m + \frac{1}{2})^2} - \frac{1}{n^2} \right].$$

Es sei wieder

$$(a) \quad \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^2 \partial y^2} = 4 \nu w$$

und

$$\iint \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi \partial \eta} \right]^2 d\sigma$$

die potentielle Energie. Das Hamiltonsche Prinzip schreibt sich wieder

$$\int_0^1 \iint d\sigma \left\{ \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 - \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi \partial \eta} \right]^2 \right\} = \text{Minimum.}$$

Die Hauptgleichung (I)

$$\rho \frac{\partial^{10} w}{\partial t^2 \partial x^4 \partial y^4} + 32 \nu^2 \nabla^2 w = 0$$

und das Randintegral folgen wie auf p. 284. Wir entnehmen aus letzterem die Bedingungen

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} = 0 \quad \text{also} \quad \frac{\partial w}{\partial n} = 0.$$

Entsprechend der Dissymmetrie der Gleichung (7) sei jetzt der Ansatz (α) für Φ durch Fernwirkung erklärt nach der Formel

$$\Phi = v \iint w \cdot |x - x'| \left[|y - y'| - \frac{|y - y'|^2}{2a} \right] dx' dy'.$$

Das Gesetz der Fernwirkung ist demnach *nicht dasselbe wie früher*; es gelang mir nicht, in einwandsfreier Weise diesen etwas unbefriedigenden Umstand zu vermeiden. Die *Hauptgleichung* dagegen ist *unverändert* geblieben. Dieser Ansatz für Φ ist äquivalent (α) mit gewissen Randbedingungen.

Das einzige Integral ist

$$\Phi = A \sin(vt + c) \sin \frac{(m + \frac{1}{2})\pi x}{a} \cos \frac{n\pi y}{a}$$

und (III) liefert die Schwingungszahlen

$$\pm v = \sqrt{\frac{82}{9} \frac{v a^2}{\pi^2}} \left[\frac{1}{(m + \frac{1}{2})^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad \begin{matrix} m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \\ n = \pm 1, \pm 2 \dots \end{matrix}$$

Nach der Ableitung dieser Formeln *haben negative sowohl wie positive m, n, v eine physikalische Bedeutung.*

Auch hier sind im Gebiet der Schumannschen Strahlen neue Serien zu erwarten.¹⁾

Die Spektren anderer Elemente.

Der Versuch, die für Wasserstoff gefundenen Ansätze auf die Spektren anderer Elemente zu verallgemeinern, stößt zunächst auf die Schwierigkeit, daß für dieselben so einfache und exakte Gesetze bis jetzt nicht bekannt sind. Nur das Auftreten der konstanten Differenzen in den Nebenserien ist mit voller Schärfe nachgewiesen. Man wird wieder schließen, daß sich aus der Formel für das zunächst auftretende Quadrat der Schwingungszahl die Wurzel ausziehen läßt. Dieses bedeutet im allgemeinen eine recht komplizierte Forderung, die

1) In ganz ähnlicher Weise wie hier für zweidimensionale Gebilde geschehen ist, kann man auch Schwingungen eindimensionaler Gebilde mit endlicher Grenze der Schwingungszahlen behandeln; doch erhält man die Gesetze der Serienspektren nur teilweise. Vgl. Inaug.-Diss. p. 46 ff.

nur bei sehr speziellen Differentialgleichungen und Randbedingungen erfüllt sein wird. Bedenkt man noch, daß die Gestalt der Spektralformel bei allen Elementen dieselbe ist und daß einer der auftretenden Koeffizienten sich als annähernd universell erwiesen hat, so wird man zur Annahme geführt, daß bei allen Elementen die Serien durch das früher betrachtete, schwingende System ausgestrahlt werden und daß die Randbedingungen allein von Serie zu Serie variieren. Dann gilt für die Lichterreger aller Elemente die für alle Serien von Wasserstoff erfüllte Grundgleichung (II)

$$(II) \quad \varrho \frac{\partial^{10} w}{\partial t^2 \partial x^4 \partial y^4} + 32 v^2 \nabla^2 w = 0, \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

Wieder hat man Schwingungen eines Quadrates anzunehmen, und die Größen v , ϱ , die Länge $2a$, als universell anzusetzen.

Dann behält die Operation ∇^2 ihren Sinn, den sie bei beliebiger Berandung verliert (da sie von der Wahl des Koordinatensystems abhängig ist); die Herleitung der Grundgleichung wird wieder durch das Hamiltonsche Prinzip unter Zugrundelegung einer der angeführten Ansätze für die potentielle Energie geschehen. Dabei wird man nicht von der Fernwirkung ausgehen, die bei den verschiedenen Serien von Wasserstoff schon verschieden angenommen werden mußte, sondern von einer der beiden partiellen Differentialgleichungen

$$\frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^2 \partial y^2} = 4 v \nabla^2 w, \quad \text{oder} \quad \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^2 \partial y^2} = 4 v w,$$

und diese durch Fernwirkung erklären. Verschieden von Element zu Element sind dann nur die Bedingungen, denen die Schwingung unterworfen ist und die das Integral von (II) vollends bestimmen.

Man erhält bei sehr allgemeinen Annahmen über die Randbedingungen (Dissert. p. 49) die Formel

$$v^2 = \left[\frac{1}{k^2} - \frac{1}{l^2} \right]^2 \frac{32}{\varrho} v^3,$$

$$\pm v = \left[\frac{1}{k^2} - \frac{1}{l^2} \right] \sqrt{\frac{32}{\varrho}} v.$$

in welcher k, l Wurzeln transzendenter Gleichungen der Form

$$\operatorname{tg} k a = \varphi(k),$$

$$\operatorname{tg} l a = \psi(l)$$

bedeuten; φ, ψ lassen sich in semikonvergente, für positive k, l gültige Reihen entwickeln.

Man kann wieder die Wurzel aus der Formel für das Quadrat der Schwingungszahl ausziehen, die erste Forderung ist erfüllt.

Bei Wasserstoff waren die Gleichungen $\sin k a = 0$ oder $\cos k a = 0$. Für gewisse Randbedingungen wird φ bei wachsendem k unendlich groß, für andere Null, noch für weitere endlich. Letzterer Fall tritt schon beim entsprechenden ein-dimensionalen Problem auf; setzen wir geeignete Bedingungen voraus, so wird also für große positive k oder m

$$\operatorname{tg} k a = \text{konst.}, \quad k = \frac{m \pi}{a} + \text{konst.},$$

Eine bessere Annäherung wird man erzielen durch Benutzung weiterer Glieder der im allgemeinen nur semikonvergenten Entwicklung von $\varphi(k)$. (Die c sind Konstanten.)

$$\operatorname{tg} k a = c_0 + \frac{c_1}{k} + \frac{c_2}{k^2} + \dots$$

also

$$k a = m \pi + c_0' + \frac{c_1'}{k} + \frac{c_2'}{k^2} + \dots,$$

oder angenähert

$$k a = m \pi + c_0' + \frac{c_1' a}{m \pi + c_0'} + \frac{c_2' a^2}{(m \pi + c_0')^2} + \dots$$

ähnliches gilt für l . Diese Betrachtungen führen also auf die für positive große m, n gültige Formel

$$\pm v = \sqrt{\frac{32}{\varrho}} v \frac{a^2}{\pi^2} \left[\frac{1}{(m+\mu)^2} - \frac{1}{(n+\mu')^2} \right] = N \left[\frac{1}{(m+\mu)^2} - \frac{1}{(n+\mu')^2} \right],$$

in welcher N, μ, μ' Konstanten sind, also auf die Rydbergsche Formel, und da nach den gemachten Annahmen ϱ, a, v universell sind, wird der Koeffizient N universell.

Gleichzeitig erkennt man aber, daß die Rydbergsche Formel für niedere m, n zu korrigieren ist, aber nicht durch Variieren

des Koeffizienten N , wie bisher getan wurde, sondern indem man μ, μ' je durch Entwicklungen der Form

$$\mu + \frac{b}{(m+\mu)} + \frac{c}{(m+\mu)^2} + \dots, \quad \mu' + \frac{b'}{(m+\mu')} + \frac{c'}{(m+\mu')^2} + \dots$$

oder

$$\mu + \frac{\beta}{(m+\mu)^2} + \frac{\gamma}{(m+\mu)^3} + \dots, \quad \mu' + \frac{\beta'}{(m+\mu')^2} + \frac{\gamma'}{(m+\mu')^3} + \dots$$

ersetzt.

Jede Serie entspricht einem bestimmten m und variablen n oder umgekehrt, und wird demnach durch die Formel gegeben

$$\pm v = A - \frac{N}{\left(m + \mu + \frac{b}{(m+\mu)} + \dots\right)^2},$$

in der A, μ, b Konstanten sind.

Der zweite Koeffizient N aller Serienformeln muß universell sein.

Die Linien eines Doublets oder Triplets gehören im Sinne dieser Theorie Quadraten an, die sich unter nur wenig verschiedenen Bedingungen befinden. Dagegen werden die Linien einer Serie, die Hauptserie und ihre entsprechende 2^{te} Nebenserie, von Schwingungen eines und desselben Trägers, die genau gleichartig sind, gebildet. Es lassen sich nun die Ergebnisse der Untersuchungen von Runge und Paschen leichter verstehen, nach welchen die Linien einer und derselben Serie qualitativ und quantitativ denselben Typus besitzen; ebenso die Linien von Haupt- und 2^{ter} Nebenserie, während dies für die zwei Linien je eines Doublets nicht der Fall ist.

Die weitere Bestätigung der neuen Formeln wird in den unten gegebenen Tabellen sich finden; sie zeigen folgendes: Bei allen Elementen gilt für die Hauptserie die Formel

$$v = A - \frac{109\,675,0}{(m + a + b/m^2)^2}, \quad m = 2, 3, \dots,$$

für die erste Nebenserie eine ähnliche Formel, für die 2^{te} Nebenserie

$$v = A - \frac{109\,675,0}{(m + \frac{1}{2} + a' + b'/(m + \frac{1}{2})^2)^2},$$

oder, was bis auf Glieder höherer Ordnung auf dasselbe hinauskommt:

$$v = A - \frac{109\,675,0}{p^2}, \quad \text{wo } p = m + a + \gamma/p^2 = m + a + \beta(A - v).$$

Die Rydbergschen Gesetze sind bei diesen Formeln so genau erfüllt, daß Hauptserie und 2^{te} Nebenserie direkt durch eine einzige Formel dargestellt werden. Dieselbe enthält bloß vier Konstanten statt sechs, wie Kayser und Runge benutzen; sie lautet:

$$\pm \nu = 109675,0 \left[\frac{1}{(m + a + b/m^2)^2} - \frac{1}{(n + 0,5 + a' + b'/(n + 0,5)^2)^2} \right]$$

Trotzdem ist die Annäherung an die Erfahrung besonders für die niederen Ordnungszahlen eine viel bessere wie bisher erreicht war.

Die Grenzen der beiden Nebenserien fallen zusammen bei Gebrauch dieser Formeln, soweit die unsichere Beobachtung der Struktur der ersten Nebenserie es zu beurteilen erlaubt. Jedenfalls ist der Abstand nur durch Bruchteile einer Å.-E. gegeben. Auch die Konstanten a, b, a', b' zeigen vielfache Beziehungen. Erwähnt sei gleich hier, daß nach dem Gesetz der konstanten Differenzen, a', b' , für die Linien eines Doublets oder Triplets denselben Wert haben; dasselbe findet sich für b , nur a nimmt verschiedene Werte an. Infolgedessen ergibt sich ohne weiteres, daß die Doublets der Hauptserien einen gemeinsamen Konvergenzpunkt besitzen, und ihre Abstände durch die Rydbergsche Formel erheblich genauer dargestellt werden als ihre absolute Lage. Weiter sind $b/a, b'$, bei allen Elementen negativ.

Für die Spektren der Alkali ergibt sich also folgendes Schema:

Hauptserie:

$$\pm \frac{\nu}{N} = \left\{ \frac{1}{(n + a_1 + b/n^2)^2} - \frac{1}{[1,5 + a' + b'/(1,5)^2]^2} \right\} \quad n = 2, 3, 4 \dots$$

Zweite Nebenserie:

$$\pm \frac{\nu}{N} = \left\{ \frac{1}{(2 + a_1 + b/2^2)^2} - \frac{1}{[m + a' + b'/(m)^2]^2} \right\} \quad m = 1,5, 2,5 \dots$$

Erste Nebenserie:

$$\pm \frac{\nu}{N} = \left\{ \frac{1}{(2 + a_1 + b/2^2)^2} - \frac{1}{[m + c + d/m^2]^2} \right\} \quad m = 3, 4, 5 \dots$$

$$N = 109675,0.$$

Allen positiven Werten von m , n müssen Spektrallinien entsprechen, ob die Schwingungszahl positiv oder negativ sei. Die Formeln sagen also die Existenz unendlich vieler Linien voraus; leider fallen diese Linien in allen Fällen, wo ich sie genau berechnen konnte, ins Rot und Ultrarot oder in das Gebiet der Schumannschen Strahlen. Diese neuen Serien müssen mit den bekannten sehr angenähert konstante Differenzen ergeben, und für die Grundlinien ($m = 1$ oder $n = 1$) aus weiteren, für die ultraroten Serien aus engeren Doublets oder Triplets bestehen.

Für negative Ordnungszahlen dagegen gelten die Formeln nicht, weil die zu Grunde liegenden Reihenentwickelungen nur semikonvergent sind.

Die Spektre der Alkalimetalle.

In den folgenden Tabellen sind die Formeln von p. 290 und p. 291 mit den Beobachtungen verglichen. Die Konstanten $a' b'$, $a b$ sind stets in dem dort angegebenen Sinne gebraucht. Ich habe nur die Hauptserie und die zweite Nebenserie berücksichtigt, und von letzterer wegen des Gesetzes der konstanten Differenz nur eine Linie jedes Doublets und Triplets. Die erste Nebenserie ist einerseits wegen ihrer komplizierten Struktur und ihrer besonders bei höheren Ordnungszahlen sehr diffusen Linien nicht so sicher beobachtet; andererseits wird sie durch die bisherigen Formeln meist schon sehr gut dargestellt; der Grund hierfür ist wohl, daß die den niedrigsten Ordnungszahlen 1, 2 sogar manchmal 3, 4 entsprechenden Linien weit im Ultrarot bez. Ultraviolett liegen und nicht beobachtet sind. Danach ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung hier wenig beweisend. Immerhin zeigen die aus besonderen Gründen bei Ka, Tl mitgeteilten Tafeln der ersten Nebenserie, daß sie ebenfalls sehr gut dargestellt wird.¹⁾ Die Formeln sind meist aus einzelnen Linien und nicht durch Ausgleichung berechnet. Denn wie aus der Theorie zu erwarten ist und sich bei einzelnen Serien bestätigt, sind die

1) Daß auf Grund der Rydbergischen Formel die Grenzen der Nebenserien zusammenfallen, hat Rydberg gezeigt. Rapports du Congrès etc. 2. p. 212. Paris 1900.

Nenner der Formeln in Wirklichkeit doch noch durch höhere Glieder in $1/m^2$, $1/n^2$ zu ergänzen, wodurch die nach der Methode der kleinsten Quadrate erreichbare höhere Genauigkeit bei der Festlegung der Konstanten doch illusorisch wird. Lehrreicher schien es mir zu zeigen, wie genau die Extrapolation geschieht.

Die erste Kolumne gibt die Wellenlänge λ in Luft. Die zweite die nach Kayser und Runge¹⁾ Bestimmung der Luftdispersion auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen ν (gleich $10^8 \lambda^{-1}$ in Vakuum). Diese Reduktion beträgt für $\nu = 40000$ ca. 12, für $\nu = 16000$ ca. 4 Einheiten der letzten Stelle; sie mußte also durchaus berücksichtigt werden. — Die Fehlergrenze ist unter F angegeben, der Fehler $\lambda_{\text{beobachtet}} - \lambda_{\text{berechnet}}$ ist für die Formeln von Kayser und Runge mit K. R., für die meinigen mit R. bezeichnet. Die Ordnungszahl ist unter m und n eingetragen.

Lithium.

Hauptserie.

Zweite Nebenserie.

m	λ	ν	F	K. R.	R.	λ	ν	F	K. R.	R.	m
2	6708,2	14903,1	0,2	+108	0,00	6708,2	14903,1	0,2	+615	0,00	1,5
3	3232,77	30924,4	0,03	0,00	0,00	3127,3 ²⁾	12300,8	—	— 65	+0,75	2,5
4	2741,39	36467,3	0,03	0,00	+0,07	4972,11	10106,7	0,1	0,00	0,00	3,5
5	2562,60	39011,5	0,03	0,00	0,00	4273,44	23393,8	0,2	0,00	-0,08	4,5
6	2475,13	40390,0	0,1	-0,2	+0,20	3985,94	25081,2	0,2	0,00	-0,04	5,5
7	2425,55	41215,5	0,1	-0,01	+0,01	3838,3	26046	3,0	-0,2	+2,1	6,5
8	2394,54	41749,3	0,2	+0,30	+0,03						
9	2373,9 ³⁾	42112,0	—	+0,75	+0,10						
10	2359,4 ³⁾	42370,7	—	+1,18	+0,22						

Hauptserie: $a = -0,04751$, $b = +0,0261$. Grenze: 43482,8.

Nebenserie: $a' = +0,09994$, $b' = -0,02646$. Grenze: 28579,7.

Es sind hier vier verfügbare Konstanten (bei Kayser und Runge sechs). Zur Berechnung sind die Linien $\left\{ \begin{smallmatrix} 2 \\ 1,5 \end{smallmatrix} \right\}$, 3, 5, 3,5 benutzt. Die Rydbergschen Sätze sind in den Formeln schon berücksichtigt. Die Formeln von Kayser und Runge geben hier bei Extrapolation der Nebenserie (für $n = 2$ ihrer

1) H. Kayser u. C. Runge, Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1894.

2) Nach H. H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 693. 1901; 8. p. 643. 1902.

3) Nach G. D. Liveing u. J. Dewar.

Ordnungszahlen) einen Fehler von 615 Ångström-Einheiten. Er wird bei den übrigen Alkalien noch größer, es wäre zwecklos, ihn einzutragen.

Natrium.

Hauptserie.						Zweite Nebenserie.						
<i>n</i>	λ	ν	<i>F</i>	K. R.	R.	<i>m</i>	λ	ν	<i>F</i>	K. R.	R.	<i>F'</i>
2	5896,16	16955,6	0,00	+ 78	0,00	1,5	5890,19	16972,8	0,00	+ 334	0,00	0,00
	5890,19	16972,8	0,00	+ 86	0,00	2,5	11404 ¹⁾	8766,3	?	+ 100	+ 0,9	- 1,7
3	3303,07	30266,3	0,03	0,00	+ 0,03	3,5	6161,15	16226,3	0,1	0,00	0,00	0,00
	3302,47	30271,8	0,03	0,00	0,00	4,5	5153,72	19398,2	0,1	0,00	- 0,25	- 0,17
4	2852,91	35040,9	0,05	0,00	- 0,10	5,5	4752,19	21037,1	0,15	0,00	- 0,23	- 0,19
	2852,91	35040,9	0,05	0,00	+ 0,07	6,5	4546,03	21991,1	0,2	+ 1,16	+ 0,21	+ 0,25
5	2680,46	37295,5	0,1	0,00	- 0,08	7,5	4423,7	22599,2	?	+ 1,7	- 0,17	- 0,14
	2680,46	37295,5	0,1	0,00	0,00							
6	2593,98	38539,2	0,1	+ 0,03	- 0,13							
	2593,98	38539,2	0,1	+ 0,09	- 0,03							
7	2543,85 ²⁾	39298,7	0,1	+ 0,10	- 0,22							
	2543,85	39298,7	0,1	+ 0,24	- 0,19							
8	2512,23 ³⁾	39793,4	0,2	+ 0,50	- 0,15							
	2512,23	39793,4	0,2	+ 0,60	- 0,12							

Hauptserie: $\left\{ \begin{array}{l} a_1 = 0,14595 \\ a_2 = 0,14521 \end{array} \right\} \quad b = - 0,1158. \quad \text{Grenze: } 41444,87.$

Nebenserie: $a' = + 0,15157, \quad b' = - 0,05586. \quad \text{Grenze: } 24472,1.$

Für die Nebenserie (deren Grenze nach Rydberg aus der Hauptserie entnommen wird) habe ich auch aus 1,5, 3,5 die Formel

$$(A) \quad \nu = A - \frac{N}{(m + \alpha + \beta 10^{-5}(A - \nu))^2}$$

berechnet.³⁾ Es fand sich $\alpha = 0,15205, \beta = - 0,06107$. Die Fehler sind unter *R'* eingetragen. Kayser und Runge haben neun Konstanten, hier sind fünf gebraucht. Die Doppellinien sind nur bis $n = 3$ beobachtet; von da an beziehen sich die beobachteten λ auf das Intensitätsmaximum, also ungefähr die kleinere Wellenlänge. Dasselbe gilt bei Kalium.

1) Nach P. Lewis, l. c.

2) Nach G. D. Liveing u. J. Dewar.

3) Nach p. 290 ist hierin das Vorzeichen von ν positiv zu nehmen, wenn $A > \nu$; negativ, wenn $A < \nu$.

Kalium.

Hauptserie.

Zweite Nebenserie.

n	λ	ν	F	K. R.	R.	m	λ	ν	F	K. R.	R.	R'
2	7701,92 ¹⁾	12980,7	?	+161,3	0,00	1,5	7701,92	12980,7	?	—	0,00	0,00
	7668,54 ¹⁾	13036,8	?	+159,6	-0,24	2,5	—	—	—	—	—	—
3	4047,36	24701,6	0,03	0,00	0,00	3,5	6911,2	14465,3	0,5	-4,2	0,00	0,00
	4044,29	24719,4	0,03	0,00	+0,00	4,5	5782,67	17288,3	0,05	0,0	+0,20	+0,09
4	3447,49	28998,4	0,03	6,00	+0,13	5,5	5328,55	18779,2	0,15	0,0	+0,22	+0,10
	3446,49	29006,7	0,03	0,00	+0,12	6,5	5084,49	19662,3	0,20	0,0	+0,22	+0,04
5	3217,76	31068,7	0,03	0,00	0,00	7,5	4943,1	20224,7	1,0	+1,0	+1,10	+0,94
	3217,27	31073,5	0,03	0,00	-0,05							
6	3102,37	32224,2	0,10	+0,27	+0,10							
	3102,15	32226,5	0,10	+0,36	+0,40	5	5812,54	17199,5	0,05	0,00	0,00	
7	3034,94	32939,4	0,10	+0,23	-0,20	6	5343,35	18709,5	0,15	0,00	0,00	
	3034,94	32939,4	0,10	+0,44	-0,05	7	5097,75	19611,2	0,20	0,00	+0,16	
8	2992,33	33408,7	0,15	+0,68	-0,19	8	4952,2	20188	1,0	+1,2	+0,7	
	2992,33	33408,7	0,15	+0,80	-0,08							
9	2963,36	33736,2	0,20	+1,05	-0,13							
	2963,36	33736,2	0,20	+1,11	-0,07							
10	2942,8	33971,4	1,0	+1,45	-0,27							
	2942,8	33971,4	1,0	+1,60	-0,23							

Erste Nebenserie.

Die zu wenig genauen Messungen von Liveing u. Dewar sind nicht berücksichtigt.

Von $n = 6$ an beziehen sich die Messungen bei der Hauptserie auf die kleinere Wellenlänge. Die Grundlinien 7701, 7668 sind sehr breit und unsicher bestimmt, die Differenzen ν_1 der Schwingungszahlen stimmen schlecht mit den übrigen ν_1 . Daher ist auch die Grenze der Nebenserie ungenau. Nimmt man für die Grundlinien einen (sehr wahrscheinlichen) Fehler von $0,5 \text{ \AA}$ -E. an, so erhält man die Abweichungen R' . Dies zeigt, welche Genauigkeit die Messungen in ihrer Gesamtheit besitzen müssen, um eine entscheidende Prüfung der Formeln zu erlauben. Es ist

Hauptserie: $\begin{cases} a_1 = +0,29034 \\ a_2 = +0,28750 \end{cases}$, $b = -0,2239$. Grenze: 35005,0.

Nebenserie: R. $a' = +0,31789$, $b' = -0,1076$. Grenze: 22024,3.

R' $a' = +0,31815$, $b' = -0,1081$. „ 22023,5.

1) Nach H. Lehmann. H. Kayser u. C. Runge geben $7699,3 \pm 5,0$, $7665,6 \pm 5,0$.

Die beiden Nebenserien von Ka sind in ihrem Charakter kaum zu unterscheiden; man betrachtete bisher die mit 6938 und 6911 beginnende als die *erste* Nebenserie, doch würde dies der einzige Fall sein, wo b' positiv wäre und wo die Rydbergschen Regeln sich als unrichtig erweisen. Betrachtet man sie aber, wie hier geschehen ist, als zweite Nebenserie, so ordnet sie sich genau in das Schema der übrigen Serien ein. Diese Entscheidung wäre auf Grund der älteren Formeln nicht möglich gewesen. Für $n=2,5$ berechnet man $\lambda=12430$, $\lambda=12521$.

Die Gleichung der ersten Nebenserie, deren Grenze aus der zweiten Nebenserie entnommen ist, lautet:

$$\nu = 22024,3 - \frac{109675,0}{[m - 0,2828 + 1,26/m^2]^2}.$$

Für $m=4$ berechnet man das Linienpaar $\lambda=6936,4$, $\lambda=6964,7$. Schon Kayser und Runge bemerkten, daß hier ein allerdings bis jetzt nicht beobachtetes¹⁾ Linienpaar liegen sollte. Sie extrapolieren $\lambda=6957,4$, $\lambda=6985,4$. Ich habe die Formel der ersten Nebenserie hier angegeben, weil sie gestattet, diese roten Kaliumlinien mit größerer Sicherheit voraus zu berechnen und zu ihrer Auffindung nützlich sein können.

Für $m=3$ finden sich $\lambda=11643$, $\lambda=11721$; Kayser und Runge berechnen $\lambda=12444$, $\lambda=12525$. Becquerel hat die Kaliumlinien $\lambda=10980$, 11020 , 12330 beobachtet, doch sind die Messungen sehr unsicher, und zwei Linien offenbar nicht getrennt worden. —

Rubidium.

Hauptserie						Zweite Nebenserie.					
n	λ	ν	F	K.R.	R.	m	λ	ν	F	K.R.	R.
2	7950,46 ²⁾	12574,4	?	+183	0,00	1,5	7805,98 ²⁾	12807,2	?	—	0,00
	7805,98 ²⁾	12807,2	?	+175	+8,5	2,5	—	—	—	—	—
3	4215,72	23714,1	0,03	0,0	0,00	3,5	7406,19	13498,5	0,3	—	0,00
	4201,98	23791,7	0,03	0,0	0,00	4,5	6159,8	16230,0	0,2	—	+1,8
4	3591,74	27833,9	0,05	0,0	0,00	5,5	5654,22	17681,2	0,15	—	+1,6
	3587,23	27868,9	0,05	0,0	+0,02	Das Paar 2,5 ist noch nicht beobachtet; man berechnet $\lambda=13657$, $\lambda=13228$.					
5	3351,08	29833,2	0,05	0,0	-0,11						
	3348,86	29852,5	0,05	0,0	0,00						

1) Lecoq hat ein Band 6825—7243.

2) Nach H. Lehmann.

Der erhebliche Fehler von 3,5 Å.-E. bei der Grundlinie ist zum Teil auf die Unsicherheit der Messungen von Lehmann zurückzuführen. Die Differenz der Schwingungszahlen dieses Paares sollte 235,3 sein nach Kayser und Runge's Bestimmungen; sie ist 232,8, der relative Fehler der zwei Linien also 0,8 Å.-E., der absolute wohl noch größer. Immerhin sind die Differenzen auch den fehlenden Gliedern der Formel, die sich bei höherem Atomgewicht immer stärker bemerkbar machen, zum Teil zuzuschreiben.

Hauptserie: $\{a_1 = 0,85948\}$, $b = -0,2688$. Grenze: 33681,5.

Nebenserie: $a' = +0,86669$, $b' = -0,1401$. Grenze: 20877,3.

Cäsium.

Hauptserie.

Zweite Nebenserie.

n	λ	ν	F	K.R.	R.	m	λ	ν	F	R.
2	$\left\{ \begin{array}{l} 8949,92^1) \\ 8527,72^1) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 11170,3 \\ 11723,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ ? \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +305 \\ +230 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00 \\ -3,75 \end{array} \right.$	1,5	$\left\{ \begin{array}{l} 8527,72^1) \\ 8949,92 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 11723,6 \\ 11170,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ ? \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -3,75 \\ 0,00 \end{array} \right.$
3	$\left\{ \begin{array}{l} 4593,34 \\ 4555,44 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 21764,6 \\ 21945,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,03 \\ 0,03 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00 \\ 0,00 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00 \\ -0,07 \end{array} \right.$		Hauptserie:			
							$\left. \begin{array}{l} a_1 = 0,44298 \\ a_2 = 0,41068 \end{array} \right\}, b = -0,3286.$			
4	$\left\{ \begin{array}{l} 3888,83 \\ 3876,73 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25707,5 \\ 25787,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1 \\ 0,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00 \\ 0,00 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00 \\ -0,04 \end{array} \right.$		Grenzen:			
							Hauptserie: 31397,8.			
5	$\left\{ \begin{array}{l} 3617,08 \\ 3611,84 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 27638,9 \\ 27679,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3 \\ 0,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00 \\ 0,00 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,72 \\ -0,14 \end{array} \right.$		Nebenserie: 20227,5, 19674,8.			

Wieder liegt im Ultrarot ein Fehler von 3,7 Å.-E. vor; doch hat er *entgegengesetztes Vorzeichen wie bei Rb*, sodaß, bis genauere Messungen vorliegen, kein Grund ist zu bezweifeln, daß b für beide Hauptserien denselben Wert hat. Die zweite Nebenserie war bisher unbekannt. Da aber die Grundlinien ($n = 1,5$) nach dem Rydbergschen Gesetz 8949,92, 8527,72 sein müssen, so folgt zwischen a' , b' die Gleichung

$$0,36898 = a' + b'/(1,5)^2.$$

Nimmt man nach Analogie von Ka und Rb²⁾ $b'/a' = -0,38$, so findet man, daß die Linie (2,5) ins äußerste Ultrarot fällt; für $n = 3,5$ erhält man $3,5 + a' + b'/(3,5)^2 = 3,930 \dots$, während

1) Nach H. Lehmann.

2) Vgl. Tabelle am Schluß der Abhandlung.

Lehmann die Linie $7616,6$, $\nu = 13125,5$ beobachtet hat; sie gibt $3,9297$, gehört also zur zweiten Nebenserie. Die zweite Linie des Paares müßte $\nu = 12576$ ergeben; sie wird von Lehmann nicht angegeben.¹⁾ Für $n=4,5$ erhält man $4,936 \dots$ im Nenner; Lecoq hat das Linienpaar 6602 , 6361 beobachtet, welches innerhalb der geringen Genauigkeit seiner Messungen die zu fordernde Differenz $\nu_1 - \nu_2$ ergibt, wie Kayser und Runge schon bemerkt haben. Man erhält aus ihnen $4,933$ und $4,920$, statt $4,936$; doch liegt der Unterschied innerhalb Lecoqs Beobachtungsfehler, sie bilden somit das Paar $n=4,5$. Weitere Paare sind nicht beobachtet. Eine derartige Konstruktion der zweiten Nebenserie aus der Hauptserie wäre in diesem Fall mit den Rydbergschen, hier sehr ungenauen Formeln, nicht möglich gewesen.

Das Spektrum von Helium.

Einfache Linien.

Hauptserie I.						Zweite Nebenserie I.				
n	λ	ν	R. P.	R.	Rydberg	m	λ	ν	R. P.	R.
2	—	4857,3	+143	-80	+186	1,5	—	4857,3	-1360	-80
3	5015,732	19931,81	0,00	0,000	0,000	2,5	7281,81	13729,13	+8,4	0,000
4	3964,875	25214,48	0,00	0,000	-0,092	3,5	5047,816	19805,12	0,00	0,000
5	3613,785	27664,09	0,00	0,000	0,000	4,5	4437,718	22527,89	0,00	0,046
6	3447,734	28996,41	-0,02	-0,001	+0,033	5,5	4169,131	23979,18	0,00	0,000
7	3354,667	29800,82	-0,08	-0,038	+0,032	6,5	4024,136	24843,16	-0,06	-0,033
8	3296,900	30222,96	-0,08	-0,032	+0,005	7,5	3936,063	25399,04	-0,17	-0,087
9	3258,336	30681,83	-0,17	-0,116	0,000	8,5	3878,330	25777,12	-0,21	-0,022
10	3231,327	30938,28	-0,19	-0,13	+0,016	9,5	3838,240	26046,36	-0,29	-0,060
11	3211,626	31128,06	-0,21	-0,12	0,00	10,5	—	—	—	—
12	3196,81	31272,32	-0,20	-0,09	0,00	11,5	3887,64	26394,31	-0,33	-0,000
13	—	—	—	—	—	12,5	3770,72	26512,74	-0,63	-0,285
14	3176,6?	31471,3	+0,04	+0,08	+0,23					

I. Hauptserie: $a = 0,01150$, $b = -0,0072$. $A = 32031,50$.

Nebenserie: $\alpha = +0,36013$, $\beta = -0,0295$. $A' = 27173,90$.²⁾

Nach Rydbergs Formel erhält man:

$$32032,63 - \frac{109675,0}{(m + 0,01055)^2}$$

für die Hauptserie. Die Grenze dürfte hier richtiger sein.

1) Rb hat die Linie $\nu=12574,4$; Lehmann konnte daher wohl die zwei Linien nicht trennen, doch gibt er an, daß stets diese Rb-Linie auf seinen Platten erschien.

2) Formel (A) p. 294.

Doppellinien.

Hauptserie II.

Zweite Nebenserie II.

<i>n</i>	λ	ν	R. P.	R.	<i>m</i>	λ	ν	R. P.	R	<i>R'</i>
2	—	9230,8	-74	0,000	1,5	—	9230,8	-1320	0,00	-42
3	3888,785	25707,82	0,000	0,000	2,5	7065,48	14149,48	+24	0,00	0,000
4	3187,890	31360,41	0,000	-0,056	3,5	4713,252	21210,94	0,00	0,00	0,000
5	2945,220	33943,59	0,000	0,000	4,5	4120,973	24259,39	0,00	+0,27	+0,036
6	2829,173	35335,82	-0,017	-0,007	5,5	3887,613	25848,55	0,00	+0,11	0,000
7	2783,900	36170,28	+0,005	-0,003	6,5	3733,004	26780,61	-0,19	+0,09	-0,016
8	2723,275	36709,83	+0,007	-0,013	7,5	3652,121	27373,71	-0,46	+0,09	-0,035
9	2696,230	37078,04	+0,050	-0,083	8,5	3599,472	27774,80	-0,70	+0,11	+0,035
10	2677,2	37341,58	+0,023	+0,013	9,5	3563,125	28057,39	-0,95	+0,10	+0,003
11	2663,3	37536,45	-0,016	-0,019	10,5	3536,963	28264,92	-1,16	+0,08	-0,037
					11,5	3517,48	28421,47	-1,33	+0,12	0,000
					12,5	3502,47	28543,27	-1,57	+0,03	-0,073
					13,5	3490,77	28638,9	-1,72	+0,07	-0,060
					14,5	3481,6	28714,4	-1,69	+0,20	+0,040

Das Spektrum von He ist eines der am genauesten bekannten Spektren. Die Wellenzahlen sind aus Runge und Paschens Abhandlung entnommen¹⁾, mit Ausnahme der im Ultrarot gelegenen, nur bolometrisch nachgewiesenen Linien, die nach dem Vorgang von Rydberg²⁾ aus den sehr genau bestimmbaren Grenzen von Haupt- und Nebenserien berechnet sind. Die Fehlergrenze liegt wohl bei keiner Linie oberhalb 0,02 Å.-E.; nach Perot und Fabry soll 0,01 die Grenze der Zuverlässigkeit Rowlandscher Gitter sein bei solchen Bestimmungen. Die Abweichungen deuten wieder auf das Fehlen höherer Glieder. Die Grundlinie der ersten Hauptserie paßt ausnahmsweise schlecht, überhaupt ist der Vorzug der neuen Formeln bei dieser Serie gering. Bei den anderen Serien zeigt er sich aber in sehr auffallender Weise. Extrapoliert man die Nebenserie I auf die Ordnungszahl 1,5, so soll man nach dem Rydbergschen Gesetz die Grenze der Hauptserie finden; man extrapoliert 32013,0, beobachtet ist 32031,5; aus der Nebenserie II findet sich 38420, beobachtet ist 38453,4, die Differenz entspricht 2,4 Å.-E. Dabei ist die Extrapolation eine sehr weite.

1) C. Runge u. F. Paschen, *Astrophys. Journ.* 3. p. 4. 1896.

2) J. R. Rydberg, *Wied. Ann.* 58. p. 674. 1896; *Astrophys. Journ.* 4. p. 91. 1896.

Die Hauptserie I ist auch nach Rydbergs Formel berechnet, die hier, abgesehen von der Grundlinie, ausnahmsweise genau paßt. Die unter R' eingetragenen Fehler ergeben sich bei Anwendung von Formel (A) p. 294.

II. Hauptserie:

$$a = -0,06965, \quad b = +0,0276.$$

$$\text{Grenze: } 38453,38$$

Nebenserie:

$$a' = +0,20221, \quad b' = -0,09017 \quad \text{aus } 1,5, 2,5, 3,5.$$

$$29223,46 \text{ (R.)}$$

$$\alpha = +0,20288, \quad \beta = -0,0958 \quad \text{aus } 2,5, 3,5, 5,5.$$

$$29222,18 \text{ (R')}$$

Silber.

Zweite Nebenserie.

$\lambda =$	8274,04 ¹⁾	4668,70	3981,87	3710,11
$\nu =$	12082,7	21413,3	25106,8	26945,9
$\lambda \text{ beob.} - \lambda \text{ ber.} =$	0,00	0,00	-0,30	0,00
$m =$	2,5	3,5	4,5	5,5

$$\text{Konstanten: } a' = -0,02890, \quad b' = -0,2423. \quad \text{Grenze: } A = 30620,7.$$

Für 1,5 erhält man $\lambda = 3050$; nach den Beobachtungen im magnetischen Feld sollte 3280,80 herauskommen. Die Formel

$$\nu = A - \frac{N}{[m + a' + b'/m^2]^2}$$

ergibt also für die niederste Ordnungszahl einen bedeutenden Fehler. Es zeigt sich, daß die nur durch Glieder höherer Ordnung verschiedene Formel (A) p. 294:

$$\nu = A - \frac{N}{(m + \alpha + \beta(A - \nu)10^{-5})^2}$$

hier und in den Spektren der zweiten Mendeleffschen Kolonne etwas besser sich anschließt. Für $\alpha = -0,03025$, $\beta = -0,2023$, $A = 30621,7$ erhält man

$\lambda =$	8274,04	4668,70	3981,87	3710,11
$\lambda \text{ beob.} - \lambda \text{ ber.} =$	0,00	0,00	-0,35	0,00

Für 1,5 findet sich durch successive Approximation $\lambda = 3210$, während beobachtet 3280,80 ist.

1) Nach Lewis.

Sauerstoff.

Triplets; zweite Nebenserie.

$\lambda =$	6456,287	5437,041	5020,31	4803,18	4673,88	4590,07
$\nu =$	15484,57	18387,34	19913,63	20813,84	21389,6	21780,2
$m =$	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5
R. P. =	+0,11	-0,31	+0,02	+0,18	+0,05	-0,19
R. =	0,00	0,00	-0,04	-0,40	+0,06	-0,02

Die Linie 1,5 ist $\lambda = 7772,26$; aus ihr und 3,5, 4,5 ist die Formel berechnet, deren Abweichungen unter R. verzeichnet sind. $\lambda = 7772$ ist also die Grundlinie der Hauptserie. Runge und Paschen vermuteten dies auch schon, doch sind ihre Formeln zu ungenau für kleine Ordnungszahlen, eine sichere Prüfung war nicht möglich, denn die Intensität der Linien nimmt in der Hauptserie so rasch ab, daß nur das nächste Glied noch beobachtet werden konnte. Die Abstände desselben entsprechen genau der Hypothese, daß b für alle drei Linien der Triplets denselben Wert habe, was schon bei den Doublets der Alkalimetalle der Fall war. Es ist

$$\text{Zweite Nebenserie: } A = 23204,87, a' = +0,27479, b' = -0,06976.$$

Für die Hauptserie erhält man unter Berücksichtigung des zweiten beobachteten Paares:

$$A = 36087,7 \left\{ \begin{array}{l} a_1 = 0,21230 \\ a_2 = 0,21215 \\ a_3 = 0,21204 \end{array} \right\} b = -0,1530.$$

Man berechnet

$$\lambda_4 = 3348,20, \lambda_5 = 3122,28,$$

die von Runge und Paschen nicht angegeben werden.

Die Grenze der zweiten Nebenserie berechnen Runge und Paschen zu 23193,85, die der ersten zu 23207,93. Für die neuen Formeln reduziert sich die Differenz sehr; die berechnete Grenze ist 23204,87. Ebenso verhält es sich in den anderen Fällen.

Die Doppellinien des Sauerstoffspektrums übergehe ich hier; die Grundlinien ($n = 1,5, 2,5$) sind nicht beobachtet, weil im Ultrarot liegend, die übrigen Linien werden von den alten Formeln beinahe ebensogut dargestellt wie von den neuen.

Zweite Nebenserie der Elemente der zweiten Kolonne des periodischen Systems.

Magnesium.

$m =$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
$\lambda =$	5172,87	3332,28	2938,67	2778,36	2695,53	2646,61
$\nu =$	19326,3	30001,1	34019,4	35982,1	37088,0	37773,0
F. =	0,03	0,03	0,03	0,03	0,15	0,50
K. R. =	+53,07	0,00	-0,01	-0,01	+0,20	+0,47
R. =	0,00	0,00	+0,18	0,00	-0,06	+0,08
R' =	0,00	0,00	+0,08	0,00	+0,02	+0,07

$$(R.) \quad \text{Formeln } \pm \nu = 39789,0 - \frac{N}{[m - 0,11893 - 0,4123/m^2]^2},$$

$$(R') \quad \pm \nu = 39793,0 - \frac{N}{[m - 0,12411 - 0,2981(\Delta - \nu)10^{-5}]^2}.$$

$$N = 109675,0.$$

Die Abweichungen sind unter R., R' gegeben. Die Formel von Kayser und Runge ist nach der Methode der kleinsten Quadrate, ohne Berücksichtigung der Linie 2,5, berechnet; die meine aus 2,5, 3,5, 5,5.

Für die mittlere Linie des Triplets 1,5 extrapoliert man:

$$\text{aus Formel (R.)} \quad \nu = 36640,$$

$$\text{aus Formel (R')} \quad \nu = 48960.$$

Bei Ag war schon eine wenn auch geringere Abweichung der zwei Formeln voneinander für $m = 1,5$ gefunden; die zweite Formel (in α, β) war die erheblich genauere, doch lieferte sie einen Wert von λ , welcher um 50 Å.-E. zu groß sich fand. Hier muß, wie schon aus der großen Differenz zwischen beiden Formeln sich ergibt, der Fehler ein viel größerer sein; es hängt dies mit dem (bisher nicht annähernd so großen) Wert von b' , der bei den Elementen dieser Kolonne des periodischen Systems vorliegt, zusammen. Die Formeln von Kayser und Runge, sowie Rydbergs versagen überhaupt ganz bei dieser Extrapolation. Man kann hier somit nur das Resultat aussprechen:

Schon die Grundlinie der Hauptserie liegt im äußersten Ultraviolett bei 2000—1800 Å.-E., wo keine Beobachtungen vorliegen; ihre Grenze ist weit im Gebiet der Schumannschen Strahlen

($\nu = 76430$ bei R., $\nu = 88750$ bei R') zu suchen. Es erklärt sich so das bisher ganz unverständliche Fehlen der Hauptserie bei diesem Elemente.

Um einen Begriff der Schwierigkeit der hier vorgenommenen Extrapolation zu geben, genügt die Bemerkung, daß die in Wellenzahlen gemessene Entfernung zwischen den äußersten beobachteten Linien der Serie ca. 18400 beträgt; von der Linie 2,5 bis zu 1,5 dagegen ist der Abstand mindestens 68300.

Wegen der ungewöhnlich kleinen Wellenlänge der Grundlinie ist es nicht sicher, ob sie, wie bei anderen Spektren, besonders intensiv sein wird.

Calcium.

$m =$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
$\lambda =$	6122,46	3957,23	3474,98	3274,88	3170,23	3107,86
$\nu =$	16328,9	25263,2	28769,0	30526,9	31534,5	32172,2
$F =$	0,05	0,05	0,05	0,10	0,50	1,0
K. R. =	+61	-0,01	+0,02	0,00	+0,23	+0,56
R. =	0,00	0,00	+0,10	0,00	+0,04	-0,38

Man findet nach der Formel

$$\nu = A - \frac{109675,0}{(m + \alpha + \beta 10^{-5}(A - \nu))^2}$$

für die Konstanten die Werte:

$$A = 34088,75, \quad \alpha = +0,06481, \quad \beta = -0,4492.$$

Durch successive Approximation ergibt sich mit einem wohl noch größeren Fehler als bei Mg:

Grenze der Hauptserie $\nu = 70300$, Grundlinie $\lambda = 2760$.

Strontium.

$n =$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5
$\lambda =$	7070,7	4438,22	3865,59	3628,62	3504,70
$\nu =$	14139	22525,3	25862,1	27551,0	28525
K. R. =	+75	+0,01	+0,20	0,0	+0,08
R. =	0,00	0,00	+0,28	0,00	-0,09

$A = 31026,07$, $\alpha = +0,13597$, $\beta = -0,5183$. Hauptlinie 1,5: $\lambda = \text{ca. } 2940$.

Es ist merkwürdig, daß bei Sr in dieser Gegend des Spektrums ein Paar umgekehrter Linien 3307,64, 3351,35 von bedeutender Intensität liegt, welches die für die intensiveren

Linien des Triplets 1,5 zu fordernde Differenz ν_1 ergeben; als der dritten Linie entsprechend könnte man das etwas schwächere Paar 3380,89, 3366,43 betrachten, dessen Mitte gegen 3351,35 ungefähr die Differenz ν_2 ergibt. Auch bei Mg, Ca kann man die entsprechenden Paare angeben. Doch scheint mir die Annahme, daß hier das erste Glied der Hauptserie vorliege, aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich. Untersuchungen im Gebiet 2100—1800 müssen darüber entscheiden.

Zink.

$m =$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
$\lambda =$	4810,71	3072,19	2712,60	2567,99	2493,67	2449,76
$\nu =$	20781,2	32540,9	36854,4	38929,6	40090,0	40808,3
$F =$	0,03	0,05	0,05	0,10	0,15	0,25
K. R. =	+58	0,00	+0,02	-0,01	-0,04	-0,20
R. =	0,00	0,00	0,00	+0,01	-0,09	-0,40

$$A = 42871,44, \quad \alpha = -0,21526, \quad \beta = -0,2559.$$

Grenze der Hauptserie $\nu = 115\,000$, Grundlinie $\nu = 72\,000$, also $\lambda = 1390$, jedenfalls mit einem Fehler von mehreren Hundert Å.-E.

Kadmium.

$m =$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5?	8,5?
$\lambda =$	5086,06	3252,63	2868,35	2712,65	2632,29	2582,86	2553,61
$\nu =$	19656,2	30735,7	34853,3	36853,7	37978,7	38705,3	39148,6
$F =$	0,05	0,05	0,03	0,05	0,10	0,30	0,20
K. R. =	+68	+0,01	-0,02	+0,03	+0,15	-1,75	-0,34
R. =	0,00	0,00	+0,09	0,00	-0,10	-2,2	-1,2

$$A = 40706,3, \quad \alpha = -0,15287, \quad \beta = -0,3063, \quad \text{Grundlinie } 1,5: \lambda = 1250.$$

Die Linie 7,5 gibt auch nach dem Gesetz der konstanten Differenzen einen Fehler von 1 Å.-E.; ihre Zugehörigkeit zur Serie muß daher unentschieden bleiben.

Quecksilber.

$m =$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5
$\lambda =$	5460,97	3341,70	2925,51	2759,83	2675,20
$\nu =$	18306,6	29916,5	34172,2	36223,6	37369,6
$F =$	0,05	0,05	0,10	0,05	0,20
K. R. =	+57	-0,01	+0,02	+0,05	+0,24
R. =	0,00	0,00	+0,08	0,00	+0,16

$$A = 40136,80, \quad \alpha = 0,19385, \quad \beta = -0,2966.$$

Grenze der Hauptserie $\nu = \text{ca. } 126\,000$, $\lambda = \text{ca. } 1160$ für die Grundlinie.

Thallium.

Zweite Nebenserie.

Erste Nebenserie.

m	λ	ν	F	K. R.	R.	n	λ	ν	F	K. R.	R.
2,5	5350,65	18684,2	0,03	-168	0,00	3	3519,39	28406,0	0,03	+0,02	0,00
3,5	3229,88	30952,1	0,03	-21,7	-0,12	4	2918,43	34255,2	0,03	-0,07	-0,06
4,5	2826,27	35372,1	0,05	-3,65	+0,14	5	2709,33	36899,7	0,03	+0,13	+0,07
5,5	2665,67	37503,1	0,05	-1,69	-1,14	6	2609,08	38316,5	0,03	-0,02	+0,14
6,5	2585,68	38663,2	0,05	+0,01	-0,02	7	2552,62	39163,9	0,10	-0,12	+0,13
7,5	2538,27	39385,3	0,10	+0,04	-0,03	8	2517,50	39710,3	0,10	-0,34	+0,13
8,5	2508,03	39680,1	0,15	+0,01	0,00	9	2494,00	40084,4	0,10	-0,19	+0,05
9,5	2487,57	40188,0	0,20	+0,08	+0,08	10	2477,58	40350,1	0,10	+0,06	+0,04
10,5	2472,65	40430,4	0,20	-0,21	-0,21	11	2465,54	40547,1	0,20	+0,24	-0,01
11,5	2462,01	40605,2	0,30	-0,03	-0,07	12	2456,53	40696,3	0,20	+0,47	-0,06
12,5	2453,87	40740,0	0,30	+0,07	-0,01	13	2449,57	40811,4	0,30	+0,68	-0,06
13,5	2447,59	40844,4	0,30	+0,22	+0,07	14	2444,00	40904,4	0,30	+0,79	-0,15
14,5	2442,24	40934,0	0,30	-0,01	-0,23	15	2439,58	40978,6	0,30	+0,95	-0,18

Von den Elementen Aluminium, Indium, Thallium, bei denen Serien von Doublets existieren, habe ich nur das letztere berechnet. Die zweite Nebenserie von Tl wird nämlich am schlechtesten von allen bekannten Serien durch die Formeln von Kayser und Runge dargestellt; die Serien der anderen Elemente zeigen normalen Verlauf. Ein Vergleich der Formeln schien daher nur bei Tl interessant. Kayser und Runge berechnen ihre Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate aus $n = 6,5$ bis $14,5$; meine Formel ist aus allen Linien berechnet; sie ergibt

$$A = 41469,6, \quad \alpha = -0,24088, \quad \beta = -0,2860.$$

Grundlinie der Hauptserie $\lambda = 1110$.

Der Unterschied zu Gunsten der neuen Formel ist ein sehr bedeutender; doch macht sich das Fehlen der höheren Glieder bemerkbar. Merkwürdig ist die große Abweichung bei 5,5; schon Kayser und Runge haben hervorgehoben, daß die Kurve $\nu = f(m)$, graphisch aufgetragen, hier einen Knick zeigt. Die Linie fällt ganz aus der Serie bei den neuen Formeln. Das zeigt, daß die fehlenden Glieder der Formel eine recht komplizierte Form und wohl auch Singularitäten aufweisen werden.

Die sehr vollständig beobachtete erste Nebenserie von Thallium habe ich als Beispiel beigelegt. Ihre Grenze ist gleichgesetzt der der zweiten Nebenserie. Da von $n = 8$ an die Satelliten von den Hauptlinien nicht mehr getrennt werden konnten und sich die Messungen dann auf die intensiveren Hauptlinien beziehen, sind nur letztere der Rechnung unterzogen worden. Die Formel von Kayser und Runge bezieht sich eigentlich auf die Satelliten, sie kann nur von $n = 8$ an mit meiner Berechnung verglichen werden. Für erste und zweite Nebenserie haben Kayser und Runge sechs Konstanten, hier sind nur fünf gebraucht.

$$\pm \nu = 41\,469,6 - \frac{109\,675,0}{(n - 0,09947 - 0,0276/n^2)^2}.$$

Der ersten Nebenserie sollte nun auch eine Hauptserie entsprechen, die, nach den Formeln, mit der zur zweiten Nebenserie gehörigen konstante Differenzen aufweist. Sie kann leider nur ganz roh nach Rydbergs Formel berechnet werden. Für die Grenze der intensivsten Linien findet man $\nu = 30\,585$ (genau); Grundlinie ($n = 2$): $\nu = 10\,855$; diese weit im Ultrarot liegende Linie muß große Intensität besitzen; die folgenden Linien sind (nur roh angenähert) $\nu = 14\,600$; $\nu = 22\,200$. Erst die letzte Linie könnte von Kayser und Runge beobachtet sein. Wegen des größeren Intensitätsabfalles in den Hauptserien wird sie ziemlich schwach sein. Ob ihr die schwache Linie $\nu = 18\,083,7$, $\lambda = 5528,3$ entspricht (die einzige des Tl-Spektrums, die nicht zu den Doublets gehört), ist zweifelhaft. Die Linien des Paares müßten hier schon ziemlich nahe bei einander liegen.

Auch bei anderen Elementen sind meist im Ultrarot, Rot und Gelb enge Paare bez. Triplets zu erwarten, die zu dieser zweiten Hauptserie gehören. Man kann auch (wie z. B. bei Ka im Funkenspektrum von Eder und Valenta¹⁾ das schwache Paar 4309,3; 4305,1) Linien angeben, deren Lage, Intensität und Abstand die zu erwartenden sind; doch bleibt diese Zuordnung vor der Hand hypothetisch.

1) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. 61. p. 347. 1894.

Zusammenstellung der Konstanten.

$$\text{Hauptserie: } \pm \nu = 109675,0 - \frac{1}{(n + a_1 + b/n^2)} - \frac{1}{(1,5 + a' + b'/1,5)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots, \quad i = 1, 2, 3.$$

$$\text{Zweite Nebenserie: } \pm \nu = 109675,0 - \frac{1}{(2 + a_1 + b/4)^2} - \frac{1}{[m + a' + b'/m^2]^2}, \quad m = 1,5, 2,5, 3,5, \dots, \quad i = 1, 2, 3,$$

oder, wo die Hauptserie noch nicht beobachtet ist

$$\text{Zweite Nebenserie: } \pm \nu = A_1 - \frac{109675,0}{[m + a + \beta 10^{-6}(A - \nu)]^2}, \quad m = 1,5, 2,5, 3,5, \dots, \quad i = 1, 2, 3.$$

Element	α	$(a_2 - a_1)10^5$	b	b/α	a'	b'	b'/a'	$0,5 + \alpha$	β
H	0	0	0	—	0	0	—	—	—
He _I	+0,01150	—	-0,0072	-0,630	—	—	—	+0,86013	-0,0295
He _{II}	-0,06965	—	+0,0276	-0,400	+0,20221	-0,03017	-0,150	+0,70288	-0,0358
Li	-0,04751	—	+0,0261	-0,550	+0,09994	-0,02646	-0,265	—	—
Na	$\left\{ \begin{array}{l} 0,14595 \\ 0,14521 \end{array} \right\}$	74	-0,1158	$\left\{ \begin{array}{l} -0,794 \\ -0,798 \end{array} \right\}$	+0,15157	-0,05586	-0,368	+0,65205	-0,06107
Ka	$\left\{ \begin{array}{l} 0,29034 \\ 0,28750 \end{array} \right\}$	284	-0,2239	$\left\{ \begin{array}{l} -0,771 \\ -0,779 \end{array} \right\}$	+0,31789	-0,1076	-0,338	—	—
Rb	$\left\{ \begin{array}{l} 0,35948 \\ 0,34652 \end{array} \right\}$	1296	-0,2688	$\left\{ \begin{array}{l} -0,748 \\ -0,776 \end{array} \right\}$	+0,36669	-0,1401	-0,382	—	—
Cs	$\left\{ \begin{array}{l} 0,44293 \\ 0,41068 \end{array} \right\}$	3225	-0,3286	$\left\{ \begin{array}{l} -0,742 \\ -0,801 \end{array} \right\}$	+0,444..	-0,169..	-0,38..	—	—
Ag	—	—	—	—	—	—	—	0,46975	-0,2023 ¹⁾
O _I	$\left\{ \begin{array}{l} 0,21230 \\ 0,21215 \\ 0,21204 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 15 \\ 11 \end{array} \right\}$	-0,1530	-0,772 ¹⁾	+0,27479	-0,06976	-0,254	—	—

1) $\beta/\alpha = -0,4316$.

	$\alpha + 0,5$	β	$\beta/2$		$\alpha + 0,5$	β	β/α
Mg	+0,37589	-0,2981	-0,793	Zn	+0,28474	-0,2559	-0,900
Ca	+0,56481	-0,4492	-0,796	Cd	+0,34713	-0,3063	-0,880
Sr	+0,63597	-0,5183	-0,813	Hg	+0,30615	-0,2966	-0,970
Tl	+0,25912	-0,2860	-1,102				

Innerhalb der Alkalimetalle steigen die Differenzen $a_1 - a_2$ etwa wie die Quadrate der Atomgewichte; die Quotienten $a_1 - a_2/\mu^2$ sind ungefähr:

$$\text{Na } 0,142, \quad \text{K} \text{a } 0,189, \quad \text{Rb } 0,180, \quad \text{Cs } 0,186.$$

Bei Li müßte somit $a_2 - a_1 = 5$ ungefähr sein, der Abstand der Komponenten der roten Li-Linie wäre zu 0,76 Å.-E. zu erwarten, wie schon Kayser und Runge hervorhoben.¹⁾

Die Konstanten wachsen im allgemeinen mit dem Atomgewicht innerhalb einer Gruppe chemisch verwandter Elemente; sie sind deutlich periodische Funktionen des Atomgewichtes. Aber auch innerhalb der Alkalimetalle z. B. ergeben sie keine einfachen Kurven, ebensowenig wie die Konstanten von Kayser und Runge. Da die in den Grenzbedingungen auftretenden Größen mit der Konstitution des Atomes vermutlich eng zusammenhängen werden, und die a , b nur durch einen komplizierten Rechnungsprozeß aus ihnen entstehen, ist eine nicht ganz einfache Gestalt dieser Kurven wohl zu erwarten. Doch sind möglicherweise die Atomgewichte hier überhaupt nicht die richtigen Variablen. Die Quotienten b/a_1 , b/a_2 , b'/a' variieren in den Alkalimetallen nur wenig; deshalb konnte die zweite Nebenserie von Cs so sicher bestimmt werden. Ebenso sind die $\beta/(\alpha + 0,5)$ annähernd konstant bei Mg, Ca, Sr und wieder bei Zn, Cd, Hg; sie sind aber auch periodischen

1) Der von A. Hagenbach (Ann. d. Phys. 9. p. 719. 1902) gefundene Wert für den Abstand der Li-Doppellinie ergibt $(a_1 - a_2)/\mu^2$ etwa doppelt so groß wie bei den anderen Alkalimetallen; das Gesetz von Kayser und Runge, nach welchem $(a_1 - a_2)/\mu^2$ annähernd konstant ist in dieser Gruppe, wäre daher unrichtig, doch sind die Beobachtungen an nur einer Linie wohl noch nicht ganz entscheidend.

Schwankungen von einer Gruppe zur anderen unterworfen. Die Serien von Ba sind noch nicht gefunden; nach obiger Beziehung wird die Gleichung der zweiten Nebenserie lauten:

$$\nu = A - \frac{109\,675,0}{[m + \alpha [1 - 0,825 \cdot 10^{-5} (A - \nu)]]^2},$$

wobei der im Nenner vorkommende Wert von A nur roh angenähert bekannt zu sein braucht, sodaß gleich die zweite Approximation die exakten Werte von α , A liefert

Der Versuch, die im ersten Teil dieser Arbeit gegebene Theorie des Wasserstoffspektrums auf andere Elemente auszudehnen, führt also zu einer bemerkenswerten Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die aus der Theorie sich ergebende Formel übertrifft wesentlich an Genauigkeit, besonders bei den niedrigen Ordnungszahlen, das bisher Erreichte. Ferner veranschaulicht die Theorie in sehr einfacher Weise die exakte Universalität des sogenannten zweiten Koeffizienten; sie fordert gewisse quantitative Beziehungen zwischen verschiedenen Serien, endlich macht sie die qualitative Identität des Zeemaneffektes der Linien einer Serie und der Linien der Hauptserie und zweiten Nebenserie verständlich. Alle diese Forderungen sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Darüber hinaus zeigen die Koeffizienten der Formeln noch verschiedene einfache Beziehungen, sodaß z. B. die bisher unbekannte zweite Nebenserie von Cs gefunden werden konnte. Wenn diese Resultate nun auch für die Fruchtbarkeit der Grundannahme der Theorie sprechen, so zeigen doch die gegebenen Entwicklungen selbst, daß die über die allgemeine mathematische Grundlage hinausgehenden speziellen Ansätze und Deutungen noch sehr willkürlich sind, wie ja die Natur des Problems es beim jetzigen Stand unserer Kenntnisse bedingt. Mein Bestreben war, die zunächst allein zugängliche mathematische Seite des Vorganges dem Verständnis näher zu bringen.

Ein Vorzug der Theorie der Lichtemission in ihrer gegenwärtigen Gestalt, gegenüber der hier vorgetragenen, ist ihre Einfachheit. Solange jedoch jenes einfachere Bild den Spektral-

gesetzen gegenüber versagt, muß es unentschieden bleiben, welche der beiden Auffassungen der *Gesamtheit* der Erscheinungen gegenüber sich als einfacher erweisen wird.¹⁾

Es sei mir gestattet an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Voigt meinen Dank auszusprechen für das lebenswürdige Interesse, mit dem er dem Fortgang dieser Arbeit folgte.

Göttingen, Februar 1903.

1) Über die Frage nach der Ausstrahlungsfähigkeit der Obertöne des Systems vgl. Dissertation p. 74.

(Eingegangen 18. April 1903.)

3. *Plastische, fließende und flüssige Kristalle; erzwungene und spontane Homöotropie derselben; von O. Lehmann.*

Seit alten Zeiten nennt man Körper, welche die Eigenschaften haben zu „fließen“¹⁾, Flüssigkeiten²⁾ im Gegensatz zu den festen Körpern, welche diese Fähigkeit nicht besitzen. Immerhin sind die Flüssigkeiten durch diese Eigenschaft nicht definiert, die in den meisten Lehrbüchern der Physik gegebenen Definitionen kommen vielmehr darauf hinaus, daß als Flüssigkeit ein Körper zu betrachten ist, dessen Elastizitätsgrenze den Wert Null hat. Demgemäß wäre die Unfähigkeit fester Körper zu fließen der Ausdruck einer Tatsache, welche eventuell bestritten werden kann und auch mit Recht vielfach angezweifelt wurde.

Unmittelbar einleuchtend erschien die Unfähigkeit fester Körper zu fließen speziell bei *Kristallen* zu jener Zeit, als man diese noch als *Individuen* betrachtete wie Organismen. Ein Mensch z. B. kann unmöglich in seinem Innern in wirbelnde Strömung geraten, er kann nicht in zwei Teile geteilt werden, von welchen jeder wieder einen vollkommenen lebensfähigen Menschen darstellt und ebensowenig können zwei Menschen wie zwei Flüssigkeitstropfen zu einem Individuum zusammenfließen.

Bei niederen Organismen lassen sich allerdings, wie man später fand, solche Teilungs- und Kopulationsvorgänge tatsächlich beobachten, man hält solche dementsprechend nicht mehr für Individuen und folgerichtig ist auch die Vorstellung, Kristalle seien Individuen, heute nur noch vereinzelt anzutreffen. Insbesondere hat auch die ausgezeichnete Spalt-

1) Damit ist insbesondere gemeint die Fähigkeit in wirbelnde Strömung zu geraten bei gleichbleibender äußerer Gestalt.

2) Da auch Gase fließen können, spricht man von „tropfbaren“ und „gasförmigen“ Flüssigkeiten.

barkeit mancher Kristalle (Kalkspat, Steinsalz etc.) zu der Annahme geführt, die Kristalle hätten nicht wie Organismen im Zentrum und in den peripherischen Schichten verschiedene Struktur, sondern seien *regelmäßige Molekularaggregate*, welche Auffassung als bewiesen gelten kann, wenn man überhaupt die Existenz von Molekülen zugibt. Auch derjenige, welcher die Existenz von Molekülen bezweifelt, kann übrigens ohne Bedenken von jener Annahme Gebrauch machen, da die Behauptung, die Kristalle verhalten sich so „als ob“ sie aus Molekülen beständen, lediglich eine Tatsache ausdrückt und nichts Hypothetisches enthält und er *muß* sogar diese Annahme in zahlreichen Fällen seinen Betrachtungen zu Grunde legen, da sich gewisse Erscheinungen, z. B. die Identität der Lösungen von Mischkristallen mit Mischungen der Lösungen ihrer Komponenten, nur auf Grund derselben beschreiben lassen, insofern anderweitige Beschreibung die Aufstellung *unendlich vieler neuer Bezeichnungen* nötig machen würde, was praktisch undurchführbar ist.¹⁾

Auch vom Standpunkte der Molekulartheorie ergibt sich nun aber die Unmöglichkeit plastischer Veränderungen bei Kristallen auf Grund zweier Tatsachen, der Erscheinungen der *Polymorphie* (Mitscherlich) und der *Amorphie* (Fuchs).

Die Polymorphie, welche zuerst bei Quecksilberjodid und Schwefel beobachtet wurde, lehrt, daß für denselben Stoff, d. h. für dieselben Moleküle zwei oder mehr verschiedene Kristallformen, d. h. *verschiedene Molekularstrukturen* (Raumgitter, regelmäßige Punktsysteme) möglich sind, daß ein Umklappen aus der einen Gleichgewichtslage der Moleküle in die andere hervorgerufen werden kann (z. B. durch Temperaturänderungen) und daß durch die Art der Aggregation der Moleküle die physikalischen Eigenschaften, z. B. Härte, Elastizität, Farbe, Brechungsexponent, ganz besonders aber auch die Löslichkeit und der Schmelzpunkt in hohem Maße beeinflusst werden. So zeigt sich namentlich, wie ich durch Beobachtung bei zahl-

1) Von denjenigen, welche die Molekulartheorie ausschließen wollen unter Bezugnahme darauf, daß die Physik lediglich eine *exakte Beschreibung* zu geben habe, wird dieser Umstand nicht berücksichtigt. Solange dies nicht geschieht, haben Einwendungen gegen die Molekulartheorie keine Bedeutung.

reichen Stoffen gefunden habe, daß stets der stabileren Modifikation *geringere Löslichkeit* und höherer Schmelzpunkt zukommt.

Die Amorphie, welche bei den meisten Stoffen zu beobachten ist, z. B. bei Zucker, welcher als Kandiszucker kristallisiert auftritt, in den aus geschmolzenem Zucker hergestellten Waren der Konditoreien als amorpher Zucker, lehrt, daß dieselben Moleküle, welche im Kristall regelmäßig angeordnet sind, sich unter geeigneten Bedingungen auch völlig *regellos* zusammenlagern können, wie aus der vollkommenen Isotropie der amorphen Körper in Bezug auf alle Eigenschaften zu schließen ist. Daß die Moleküle dieselben sind, schließt man wie bei der Polymorphie aus der Übereinstimmung des chemischen Verhaltens, des Molekulargewichtes und namentlich auch aus der Leichtigkeit der Umwandlung in die kristallisierte Modifikation (Entglasung), welche in manchen Fällen (besonders unter Vermittelung von Feuchtigkeit) sich nach und nach von selbst vollzieht.

Ebenso wie im Falle der Polymorphie erweist sich die Art der Aggregation der Moleküle von außerordentlich großem Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften. Die amorphen Modifikationen sind stets weniger dicht und hart, haben geringere Lichtbrechung und zeigen, wie ich durch Beobachtung zahlreicher Präparate gefunden habe, im Gegensatz zu den kristallisierten überhaupt keine reversible Löslichkeit¹⁾, d. h. besitzen *keinen Sättigungspunkt* und analog keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Daß die Art der Aggregation der Moleküle die Eigenschaften in so hohem Maße beeinflussen kann, erscheint in guter Übereinstimmung mit der aus alten Zeiten stammenden Auffassung, daß die sogenannten *drei Aggregatzustände* eines Körpers, z. B. Eis, Wasser, und Dampf, deren physikalische Eigenschaften sehr erheblich voneinander abweichen, lediglich durch die Art der Aggregation der Moleküle voneinander verschieden sind.

Wäre also wahre plastische Deformation eines Kristalles, d. h. „Fließen“ desselben möglich, so müßte man, da hierbei

1) Von verschiedenen Seiten wurde diese Tatsache bestritten, indes ist bis jetzt kein zweifellos amorpher Körper genannt worden, für welche sie nicht zutrifft.

unausbleiblich die Art der Aggregation der Moleküle geändert wird, entsprechende Änderung der physikalischen Eigenschaften erwarten, insbesondere deutliche Änderung von Löslichkeit und Schmelzpunkt wie bei Umwandlung polymorpher Modifikationen oder bei Entglasung amorpher Körper. Bis jetzt ist eine solche Änderung der Eigenschaften in keinem einzigen Falle beobachtet worden, man schließt also mit Recht, daß *wahre* Plastizität bei Kristallen unmöglich ist ¹⁾, sowie daß in Fällen, wo Kristalle anscheinend plastische Veränderungen zulassen, lediglich *scheinbare* Plastizität vorliege, beruhend auf fortgesetzter Zertrümmerung und Wiederverschweißung der Trümmer, wobei aber jedes Fragment seine Molekularstruktur und demgemäß auch seine Eigenschaften völlig unverändert beibehält.

In diesem Sinne suchte man namentlich früher die Gletscherbewegung zu deuten, welche später insbesondere nach dem Vorgang von Tyndall und Helmholtz als Wirkung der Regelation aufgefaßt wurde. Die Versuche Trescas über das Fließen von Blei unter hohem Druck bei gewöhnlicher Temperatur schienen Aufklärung zu finden durch die Versuche Springs über das Verschweißen feiner Pulver unter starkem Druck, welche außerdem darauf hinzuweisen schienen, daß unter hohem Druck in allen Fällen eine Art Verflüssigung eintrete (Poynting), was aber den neuesten Versuchen Tammanns zufolge nicht zutrifft. ²⁾

Verständlicher werden solche Fälle plastischer Deformation von Kristallen, bei welchen Regelation ausgeschlossen ist, durch Reuschs Entdeckung der *Translation längs Gleitflächen* und der *künstlichen Zwillingsbildung durch Druck*. Bei diesen Vorgängen wird, wie insbesondere die Versuche von O. Mügge über die Fähigkeit der deformierten Kristalle in Lösungen zu normalen Kristallen bez. Zwillingen auszuheilen erwiesen haben, die Molekularstruktur durch die Deformation nicht gestört, somit kann auch eine Änderung der physikalischen Eigenschaften nicht erwartet werden.

1) Bei amorphen Körpern, d. h. regellosen Molekularaggregaten ist eine Änderung der Eigenschaften durch Deformation (anscheinend) nicht zu erwarten.

2) N. Werigin, L. Lewkojeff, u. G. Tammann, Ann. d. Phys. 10. p. 647. 1903.

Berücksichtigt man noch Hagenbachs Entdeckung der *Transkristallisation*, d. h. der Erscheinung, daß zwei Kristalle, welche in paralleler Stellung miteinander verschweißen, sehr fest aneinander haften und sich wie *ein* Individuum verhalten, während dagegen in anderer Stellung verschweißte Kristalle leicht wieder auseinanderbrechen, so kann man wohl verstehen, daß beim scheinbaren Fließen einer kristallinen Masse, wie bei den Versuchen Trescas und bei der Gletscherbewegung, die Trümmer nicht unendlich klein werden, weil sie durch Anschweißen parallel gestellter Fragmente fortwährend auch wieder wachsen und zwar so, daß Struktur und somit Eigenschaften ungeändert bleiben.

Man könnte also hiernach sagen: „wahre Plastizität der Kristalle ist aus den angegebenen theoretischen Gründen unmöglich und bisher in keinem Falle experimentell nachgewiesen. Selbst die Gletscherbewegung und die Versuche Trescas beweisen nicht, daß eine Änderung der Kristallstruktur möglich ist durch wahres Fließen der Masse, wobei sich die kleinsten Teile dem Verlauf der hydrodynamischen Strömungslinien entsprechend wenden und drehen müßten wie bei Wirbelbewegung in Flüssigkeiten“.

Zu dem Ergebnis, daß dennoch wahre Plastizität der Kristalle existieren müsse, führte mich zuerst eine gelegentliche Beobachtung bei Gips im Jahre 1872, welcher bald ähnliche folgten bei salpetersaurem Ammoniak, Phosphor, Wachs, Paraffin etc., die ich in einzelnen Kristallindividuen aus Lösungen zu züchten versuchte, wobei sich ergab, daß bleibende Biegung eines Kristalles mit entsprechender Änderung seiner optischen Struktur und der Fähigkeit zu wachsen möglich ist, und zwar ohne Auftreten von Rissen oder jener Trübung, welche eine innere Zertrümmerung anzuzeigen pflegt.

Das erste Beispiel einer kristallinen Masse, welche so hohe Plastizität zeigt, daß sie früher allgemein, auch von mir selbst, für wirklich flüssig gehalten worden war, fand ich in der regulären Modifikation des *Jodsilbers*, welche sich aus der gewöhnlichen hexagonalen beim Erhitzen über 146° bildet und bei 450° in die wirklich flüssige übergeht.¹⁾ Sie tritt beim

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 1. p. 120. 402. 1877.

Abkühlen der Schmelze unter 450° in Form zierlicher Kristallskelette mit gerundeten Kanten und Ecken auf, deren Gestalt an die der bekannten Salmiakskelette erinnert. Hätte ich mich an die bestehende Auffassung, daß der Aggregatzustand dieser Masse als flüssig zu bezeichnen sei, gehalten, so läge hier das *erste Beispiel flüssiger Kristalle* vor. Ich habe dies indes nicht getan, einestheils weil ich damals noch in dem Vorurteil befangen war, daß ein Kristall unmöglich flüssig sein könne, daß wirkliches Fließen unverträglich sei mit regelmäßiger Molekularstruktur, und zwar deshalb, weil Flüssigkeiten keine Elastizität besitzen, somit keine Kraft vorhanden ist, welche die regelmäßige Anordnung der Moleküle aufrecht erhalten könnte; anderenteils, weil die polyedrischen Umrisse der Kristalle einen direkten Beweis darstellten, daß der Masse tatsächlich Elastizität zukomme, daß sie somit nicht zu den Flüssigkeiten gerechnet werden könne, welche, eben weil sie keine *permanente*¹⁾ Elastizität besitzen, unter ähnlichen Umständen durch die Oberflächenspannung zu Tropfen abgerundet werden.

Gleiches gilt von einem anderen, sich ähnlich verhaltenen²⁾ Präparat, welches mir später von Hrn. Reinitzer³⁾ zur Untersuchung zugesandt wurde, dem Cholesterylbenzoat. Ebenso wie das hexagonal kristallisierende Jodsilber beim Erhitzen plötzlich in die weiche regulär kristallinische Modifikation übergeht und diese dann bei noch weiterem Erhitzen in die wirklich flüssige, geht auch das feste Cholesterylbenzoat beim Erhitzen plötzlich in eine weich kristallinische über und bei noch weiterem Erhitzen schmilzt diese. Freilich ist der Ausdruck „schmelzen“ hier nicht besonders gut angebracht, weil die weich kristallinische so weich ist, daß sich ihre Konsistenz nur wenig von der des Olivenöls unterscheidet, so daß man ver-

1) Die Flüssigkeiten besitzen wohl *temporäre* Elastizität, die aber bei Bestimmung der Elastizitätsgrenze nicht in Betracht kommt, ebensowenig wie die Volumenelastizität, die auch den Gasen zukommt.

2) In meiner ersten Abhandlung über fließende Kristalle ist auf diese Ähnlichkeit ausdrücklich hingewiesen (Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 471. 1889).

3) F. Reinitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. z. Wien 97. p. 167. 1888.

suc
bez
zus
wie
Lös
kein
abr
lich
erin
nur
Tem
haft
Anl
zust
flüss
seit
vorg
zust
Mod
auft
Dab
beim
selb
welc
inne
daß
in z
Zahl
kein
daß
gasf
steig
sich
wan
bilde
Jods

sucht sein könnte den Aggregatzustand bereits als flüssig zu bezeichnen, eine Flüssigkeit aber nicht schmelzen kann.

Meines Erachtens ist die Annahme des flüssigen Aggregatzustandes indes durchaus unzulässig, da vereinzelte Kristalle, wie sie sich durch Zufügung einer geringen Menge eines Lösungsmittels (z. B. von Kolophonium) erhalten lassen, sich keineswegs wie Flüssigkeitstropfen zu vollkommenen Kugeln abrunden, sondern ellipsoidische Formen annehmen mit deutlichen Spitzen, welche an die polyedrische Gestalt fester Kristalle erinnern.

Der Umstand, daß sich diese überaus weichen Kristalle nur bei Temperaturen bilden und halten, welche zwischen den Temperaturbereichen liegen, in welchen die Substanz unzweifelhaft fest bez. flüssig ist, hat zu der irrigen Auffassung Anlaß gegeben, es handle sich hier um einen *vierten* Aggregatzustand, welcher eine Zwischenstufe zwischen dem festen und flüssigen darstelle. Dieser Irrtum entspringt aus der anderen seit alten Zeiten üblichen, noch immer in allen Lehrbüchern vorgetragenen Anschauung, daß jeder Körper in *drei* Aggregatzuständen auftreten müsse, nach welcher allerdings eine neue Modifikation, die zwischen dem festen und flüssigen Zustand auftritt, als vierter Aggregatzustand zu bezeichnen wäre. Dabei bleibt aber ganz unberücksichtigt, daß ich früher z. B. beim salpetersauren Ammoniak nachgewiesen habe, daß dasselbe in *vier festen* kristallinen Modifikationen auftritt, welche in dem Maße weicher sind als das Temperaturgebiet, innerhalb dessen sie stabil sind, dem Schmelzpunkt näher liegt, daß die Stoffe, welche in flüssigen Kristallen auftreten, sicher in *zwei flüssigen* Modifikationen existieren etc., daß somit die Zahl der Modifikationen, in welcher eine Substanz auftritt, keineswegs identisch ist mit der Zahl der Aggregatzustände, daß eine Substanz mehrere feste, mehrere flüssige und mehrere gasförmige Modifikationen haben kann, von welchen jede mit steigender Temperatur bei bestimmter Umwandlungstemperatur sich in die nächstfolgende, bei höherer Temperatur stabile umwandelt und bei Abkühlung sich aus dieser wieder zurückbildet.

Wenn ich trotz der großen Ähnlichkeit im Verhalten des Jodsilbers und des Cholesterylbenzoats anfänglich Bedenken

getragen habe, die fließend kristallinische Modifikation des letzteren als eine einheitliche enantiotrope Modifikation aufzufassen, wie das weich kristallinische reguläre Jodsilber, wenn ich vielmehr zunächst ¹⁾ an eine breiartige Mischung oder Emulsion zweier verschiedener Substanzen dachte, die sich durch Dissoziation, wie z. B. beim Zerfall wasserhaltiger Kristalle, bilden, so war der Grund einesteils das Auftreten der eigentümlichen *Trübung*, anderenteils das Auftreten jener merkwürdigen optischen Erscheinungen, welche von Reinitzer als „*ölige Streifen*“ bezeichnet wurden und welche beide bei Jodsilber fehlten. Erst die sorgfältige weitere Untersuchung unter Anwendung der stärksten Vergrößerungen (Ölimmersion) ergab, daß diese Bedenken durchaus grundlos waren. *Trübung* zeigt sich ganz allgemein bei plastischer Deformation fester Kristalle und wurde wohl zuerst von Helmholtz ²⁾ bei Pressung von Eis beobachtet, später von Kick, J. Lehmann, Rinne u. a. in verschiedenen anderen Fällen, in welchen stets die Bildung lufthaltiger Sprünge ausgeschlossen war. Sie beruht auf der Brechung des Lichtes an den Grenzen verschieden orientierter Partien der Substanz und kann selbstverständlich bei reinen isotropen Substanzen wie Jodsilber, bei welchen der Brechungsexponent nicht von der Richtung abhängt, nicht auftreten. ³⁾

Die andere erwähnte sonderbare Erscheinung, die Entstehung der „*öligen Streifen*“ beruht auf einer bisher noch nicht bekannten Wirkung von Zug- und Druckkräften auf die Orientierung anisotroper Moleküle und kann deshalb ebenfalls nicht auftreten bei Substanzen, welche sich optisch isotrop verhalten wie die reguläre Modifikation des Jodsilbers. Ich schlage vor, diesen eigentümlichen Effekt *Homöotropie*, d. h. Gleichrichtung (der Moleküle), zu nennen.

1. Homöotropie.

Die Untersuchungen bei Cholesterylbenzoat vermochten die Entstehung der „*öligen Streifen*“ nicht völlig aufzuklären,

1) Vgl. O. Lehmann, *Molekularphysik* 2. p. 592. 1889.

2) H. v. Helmholtz, *Vorträge und Reden* 1. p. 223. 1865.

3) Durch Pressung eines klaren Steinsalzkristalles in einer starken Presse erhielt ich dementsprechend eine in der Mitte, wo Luft nicht Zutreten konnte, völlig klar durchsichtige Platte; vgl. auch G. Tammann, *Ann. d. Phys.* 8. p. 105. 1902; R. Schenck, *Ann. d. Phys.* 9. p. 1053, 1902.

da es zu schwierig ist größere einzelne Kristalle der fließend-kristallinischen Modifikation dieser Substanz herzustellen und in ihrem Verhalten bei Einwirkung von Zug- und Druckkräften zu studieren.

Erst die Auffindung äußerst weicher Kristalle bei ölsaurem Ammoniak, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, führte zur Lösung dieser Aufgabe. Schon die gewöhnliche Modifikation des Ammoniumoleats, welche etwa die Konsistenz von weichem Wachs besitzt, und entsteht, wenn man in Salmiakgeist so viel Ölsäure einrührt, bis der Ammoniakgeruch verschwindet, läßt das Auftreten von Homöotropie deutlich erkennen.

Bringt man eine kleine Menge der Substanz unter einem an den Rändern aufgebogenen (flachuhrglasförmigen) Deckglas bei gekreuzten Nicols unter das Mikroskop und schiebt nun das Deckglas hin und her, so erhalten nach und nach immer größere Teile des Präparates einheitliche Auslöschung und man kann leicht bewirken, daß die ganze Masse, abgesehen von einer schwachen Streifung, welche auf faserige Struktur hinweist, in der entsprechenden Stellung dunkel wird. Man erhält den Eindruck, die Moleküle verhielten sich unter der Einwirkung von Zug- und Druckkräften ganz ebenso wie ein Haufen loser oder durch eine zähe Flüssigkeit verklebter Stäbchen (z. B. Drahtstifte), welche bekanntlich aus leicht zu übersehenden Gründen, wenn man sie zwischen zwei Platten hin- und herwälzt, nach und nach sämtlich parallele Stellung annehmen, und zwar so, daß ihre Längsrichtung senkrecht zur Krafrichtung steht. Jedenfalls beweist das Auftreten einheitlicher, zur Krafrichtung in Beziehung stehender dauernder Auslöschung in der deformierten Masse, daß eine Parallelrichtung der Moleküle stattgefunden hat, und man kann sich leicht durch Zugabe eines Lösungsmittels (z. B. Alkohol) schwaches Erwärmen und Wiedererkaltenlassen davon überzeugen, daß ein Stück der auf diesem Wege optisch einheitlich gewordenen Masse sich wie ein normaler Kristall verhält, d. h. einen Sättigungspunkt besitzt wie dieser, und die Fähigkeit, unter Beibehaltung der einheitlichen Struktur weiter zu wachsen.¹⁾

1) Möglicherweise beruht hierauf auch die Erhöhung der Plastizität durch Kneten und allgemein die Zunahme der Plastizität mit der defor-

Noch weit schöner zeigt sich die Erscheinung bei der fließend-kristallinen Modifikation des ölsauren Ammoniaks, welche man erhält, wenn man mit etwas Alkohol verdünnte Ölsäure vorsichtig in Salmiakgeist einrührt, bis die Masse eine weiche, sirupartige Konsistenz hat.¹⁾

Der Zusatz von Alkohol ist nicht unbedingt nötig, erleichtert aber die Bildung der sirupartigen Modifikation. Diese läßt sich ähnlich wie Honig aus einer Flasche ausgießen, doch erscheint die Oberfläche nicht glänzend spiegelnd und das Innere nicht klar wie bei Honig, sondern trüb, wie bei anderen fließenden Kristallen.

Dünne Schichten dieser Substanz kann man leicht durch Hin- und Herschieben des Deckglases so deformieren, daß sie in ihrer ganzen Ausdehnung (abgesehen von den durch die Faserstruktur bedingten geringen Abweichungen) einheitliche Auslöschung annehmen.

Ist die Masse relativ dick und keine Lösung zugegen, so kann sich die künstlich hergestellte einheitliche Struktur lange Zeit erhalten; dünne Schichten aber, welche nicht an den Glasflächen anhaften, sondern durch zwischengelagerte Lösung davon getrennt sind, bekommen bald da, bald dort Löcher, ähnlich etwa wie eine dünne, auf Wasser ausgebreitete Ölschicht, welche infolge der Oberflächenspannung das Bestreben zeigt, sich in vereinzelte Tropfen zusammen zu ziehen.

Auch bei den kristallinen Lamellen ist jedenfalls die Oberflächenspannung die Ursache der Löcherbildung, durch die Kontraktion entstehen aber keine Tropfen, sondern Kristalle von polyedrischer, wenn auch nicht gerade sehr regelmäßiger Form, wohl aber mit einheitlicher Auslöschung. Bei Präparaten von mäßiger Dicke wird die Auflösung in getrennte Kristalle

mierenden Kraft (vgl. G. Tammann, Ann. d. Phys. 7. p. 224. 1902), denn parallel gerichtete Moleküle werden leichter übereinander hin gleiten als verschieden orientierte, ebenso wie z. B. ein Möbel mit parallel gestellten Rollen sich leichter verschieben läßt als ein solches mit gegeneinander verdrehten Rollen.

1) Von der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt erhielt ich unter der Bezeichnung „ölsaures Ammoniak“ bald diese sirupartige Modifikation, bald auch eine solche, welche noch konsistenter ist als die erst erwähnte.

nicht völlig erreicht, diese bleiben vielmehr da und dort im Zusammenhang, es entstehen *netzartige* kristallinische Massen.

Insofern in derartigen Fällen die Parallelrichtung der Moleküle unter Einwirkung eines äußeren Zwanges erfolgt, kann man sie als *erzwungene Homöotropie* bezeichnen.

Es ist leicht einzusehen, daß außer dieser auch eine andere, als *spontane Homöotropie* zu bezeichnende ähnliche Wirkung zu beobachten sein muß, welche nicht durch äußere Kräfte veranlaßt wird, sondern diejenigen, welche der Substanz eigentümlich sind, die Oberflächenspannung und die Stoßwirkungen infolge der Wärmebewegung. Die Vorstellung, welche man sich gewöhnlich von der Heftigkeit dieser Wärmebewegung macht, läßt erwarten, daß ein durch Strömung in Unordnung gebrachtes kristallinisches Molekularaggregat außerordentlich rasch infolge spontaner Homöotropie seine normale Struktur wieder annehmen werde. In Wirklichkeit kann man wohl eine solche Tendenz erkennen, die Umbildung vollzieht sich aber mit großer Langsamkeit und nur wenn etwa durch mechanische Zerrung bereits eine bestimmte Richtung vor anderen bevorzugt ist. Augenscheinlich beruht der Grund darin, daß bei unregelmäßiger Zusammenlagerung von Molekülen jede Richtung mit jeder anderen gleichwertig ist, so daß gar nicht angegeben werden könnte, welcher derselben die Moleküle sich parallel stellen sollen.

Anders verhält sich die Sache, wenn wie bei freischwebenden isolierten Kristallen bereits die Hauptmasse der Moleküle geordnet ist. Deformiert man einen solchen Kristall etwa durch stoßweise Bewegung der Flüssigkeit, Andrücken gegen eine Luftblase und dergleichen und überläßt ihn dann wieder sich selbst, so kommt die spontane Homöotropie in auffälliger Weise zur Geltung, insofern er sehr rasch wieder seine frühere normale Struktur d. h. einheitliche Auslöschung annimmt, sowie auch normale Form, abgesehen davon, daß die Kanten und Ecken, augenscheinlich infolge der Wirkung der Oberflächenspannung, gerundet bleiben. Noch auffälliger zeigt sich die Wirkung beim Zusammenfließen zweier nicht parallel gerichteter Kristalle, da dann die Richtung der Moleküle des größeren hauptsächlich die resultierende Molekülrichtung des durch die Kopulation entstehenden einheitlichen Kristalles bestimmt.

2. Das Zusammenfließen.

Oben wurde erwähnt, daß die weich kristallinen Modifikationen von Jodsilber und Cholesterylbenzoat sich durchaus ähnlich verhalten und daß beide, wie die polyedrische Form der Kristalle beweist, eine merkliche Elastizitätsgrenze besitzen, somit nicht als „flüssige“ Kristalle bezeichnet werden können, sondern zu den festen gerechnet werden müssen. In einem Punkte zeigt sich indes eine wesentliche Verschiedenheit. Bringt man nämlich zwei freischwebende Kristalle von Cholesterylbenzoat oder besser von ölsaurem Ammoniak an einem Punkte in Berührung, so geschieht dasselbe, wie wenn zwei freischwebende Öltropfen in Kontakt gebracht werden: *sie fließen zu einem optisch einheitlichen und völlig symmetrisch gestalteten Individuum zusammen*, während weiche Jodsilberkristalle allenfalls aneinander adhärieren, aber nicht zusammenfließen. Solche weiche Kristalle nun, welche von selbst, d. h. lediglich infolge der Wirkung der Oberflächenspannung zusammenfließen, wenn sie in Kontakt kommen, habe ich „*fließende*“ genannt. Das reguläre Jodsilber gehört also trotz seiner an den Flüssigkeitszustand heranreichenden Weichheit nicht zu den fließenden Kristallen; die Oberflächenspannung ist nicht im stande, die Elastizität zu überwinden. Ganz geschieht dies allerdings auch nicht bei den fließenden Kristallen, denn sonst könnten diese keine polyedrische Form zeigen, sondern müßten zu vollkommen kugelförmigen Tropfen zusammengedrückt werden, wie dies bei verschiedenen anderen Substanzen, z. B. Azoxyphenetol, Azoxyanisol, Azophenetol, Methoxyzimtsäure u. a. tatsächlich beobachtet wurde. Die letzteren weichen Kristalle sind deshalb der Definition des Flüssigkeitszustandes gemäß als wirklich „*flüssige*“ Kristalle zu bezeichnen und wohl zu unterscheiden von den fließenden. Ich hebe dies deshalb besonders hervor, weil in manchen Berichten die beiden Worte in gleichem Sinne gebraucht werden, was natürlich zu Mißverständnissen Anlaß geben kann.

Außer dem Benzoat des Cholesterins besitzen, wie schon früher mitgeteilt wurde, auch das Acetat des Cholesterins, sowie des Benzoat des Hydrocarotins und das Oleat des Kaliums fließend kristallinische Modifikationen. Neuerdings habe ich

solche auch aufgefunden bei dem Propionat und dem Oleat des Cholesterins, welche ich Hrn. Prof. Scholl in Karlsruhe verdanke, ferner bei den Oleaten von Natrium, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin. Die Erscheinungen sind in allen Fällen übereinstimmend, so daß nähere Beschreibung unnötig erscheint.

Das schönste Beispiel fließender Kristalle wurde in neuester Zeit von Hrn. Prof. Vorländer in Halle in dem *p-Azobenzoesäureäthylester* aufgefunden.¹⁾ Vor den der anderen genannten Präparate haben die zwischen 113,5° und 120,5° beständigen fließenden Krystalle dieser Substanz den großen Vorzug, daß ihr Brechungsexponent von dem der isotrop flüssigen Modifikation oder der Lösungen beträchtlich verschieden ist, so daß sie sehr scharf und klar auf dem hellen Hintergrund des Gesichtsfeldes hervortreten, während in den meisten anderen Fällen Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols oder Zusatz löslicher Farbstoffe erforderlich ist, um die Kristalle überhaupt zur Wahrnehmung zu bringen. Hr. Vorländer hatte die Freundlichkeit, mir das Präparat zur Untersuchung zuzusenden und ich gebe im folgenden hauptsächlich eine Zusammenstellung der an diesem Präparate gemachten Beobachtungen.

Die Oberflächenspannung an der Grenze der fließenden Kristalle gegen die isotrope Schmelze ist weitaus größer als bei den anderen genannten Präparaten, das Zusammenfließen der Kristalle vollzieht sich daher mit weit größerer Geschwindigkeit, gewöhnlich so rasch, daß es kaum möglich ist mit dem Auge zu folgen und hier ein Fall vorliegt, der die bis in die neueste Zeit vorhandenen Zweifel, ob auch festen Körpern eine Oberflächenspannung zukomme, endgültig beseitigen dürfte. Bei reinen Präparaten und solchen, denen nur sehr wenig Kolophonium beigemischt ist, scheiden sich die Kristalle natürlich dicht nebeneinander aus, so daß die Gelegenheiten zu gegenseitiger Berührung außerordentlich häufig sind. In solchem Fall scheint sich deshalb die Grenze der fließend kristallinen Modifikation beständig in zuckender Bewegung zu befinden, da bald da, bald dort ein neugebildeter Kristall plötzlich mit der übrigen Masse zusammenfließt. Wer

1) Vgl. R. Schenck, Ann. d. Phys. 9. p. 1060. 1902.

in solchen Beobachtungen wenig geübt ist, vermag sich anfangs die merkwürdigen Bewegungsvorgänge kaum zu deuten; bei längerer Beobachtung hat man indes nicht selten Gelegenheit, tadellos ausgebildete vereinzelte Kristalle in Form langer, gerader, dünner Nadeln mit blitzartiger Geschwindigkeit bald da, bald dort in der Flüssigkeit hervorschießen zu sehen, welche ebenso schnell wieder verschwinden, indem sie beim Auftreffen auf eine größere Masse sofort mit dieser zusammenfließen. Diese Nadeln sind optisch einachsig und sind augenscheinlich Kombinationen eines tetragonalen Prismas mit der

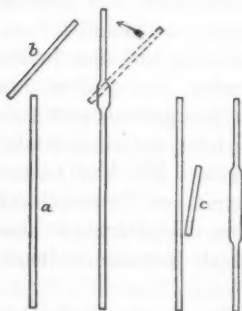


Fig. 1.

Fig. 2.

Basis. Trifft eine wachsende Nadel *a* auf eine zweite schräg dazu liegende *b*, wie Fig. 1 zeigt, so dreht sich die letztere, welche allein beweglich sein möge, sofort beim Zusammentreffen in der Richtung des Pfeiles, bis sie der anderen parallel geworden und mit ihr zu einem einheitlichen Kristall zusammengefloßen ist. Trotz des Widerstandes, den die Flüssigkeit bietet, erfolgt die Drehung mit solcher Schnelligkeit, daß das Auge dem Vorgang kaum zu folgen vermag

und selbst mit sehr kurzer Expositionszeit hergestellte Momentphotographien nur unscharfe Abbildungen liefern. Natürlich sind im allgemeinen beide Kristalle in gleicher Weise beweglich, da sie frei in der Flüssigkeit schwimmen, sie geraten also beide in Bewegung. Ein seitlich heranschwimmender Kristall *c* (Fig. 2) von geringerer Länge wird im Momente der Berührung sofort in parallele Stellung gedreht und vollständig aufgenommen, so daß die Nadel an der betreffenden Stelle eine entsprechende Verdickung erhält. Werden der Reihe nach eine Menge kleinerer Kristalle aufgenommen, so erhält die Nadel ebenso viele Anschwellungen, und da sich diese symmetrisch um die Achse gestalten, gehen hierdurch Bildungen hervor, welche lebhaft an gedrechselte Säulchen, Kegel, Puppen und dergleichen erinnern. Alle diese merkwürdig gestalteten Gebilde sind infolge des Zusammenfließens bei sinkender Temperatur beständig in lebhaftester Bewegung, man könnte von einer Art

Puppentanz sprechen, und der Anblick ist oft derart drollig, daß man unwillkürlich zum Lachen gereizt wird und die Gebilde für belebt ansehen möchte. Schließlich ist das ganze Gesichtsfeld mit eng aneinander gereihten, zu netz- oder mosaikartig gestalteten Mustern vereinigten Kristallen erfüllt, von welchen im polarisierten Licht wegen der dichroitischen Eigenschaften einzelne weiß, andere gelb erscheinen und beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols diejenigen, deren optische Achse nicht zufällig in die Sehrichtung fällt, in bekannter Weise viermal hell und dunkel werden. Bei Präparaten, die längere Zeit erhitzt wurden, speziell im Brennpunkt der Strahlen einer elektrischen Lampe, wo nicht nur Wärme, sondern auch Licht einwirken, vollzieht sich das Zusammenfließen mit geringerer Geschwindigkeit, jedenfalls infolge der Anwesenheit einer durch Zersetzung oder Umlagerung entstandenen Verunreinigung. Solche Präparate eignen sich deshalb zur näheren Untersuchung des Verlaufes der Erscheinung erheblich besser als ganz reine und neue.

Wird ein ganz reines Präparat zwischen sorgfältig gereinigten Glasplatten geschmolzen, so daß die bei der Erstarrung sich bildenden Kristalle sich unmittelbar den Glasflächen anlegen, ohne daß eine, wenn auch nur sehr dünne Schicht einer Verunreinigung dazwischen treten kann, so beobachtet man sehr auffällig eine Erscheinung, die ich zuerst bei *p*-Azoxyphenetol wahrgenommen hatte. Beim Übergang in die fließend kristallinische Modifikation infolge von vorsichtigem Erwärmen bleiben nämlich, zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, die Umrisse der vorhandenen Kristalle erhalten und die durch sie begrenzten Felder zeigen einheitliche Auslöschung und bei Anwendung nur eines Nicols einheitlichen Dichroismus. Die Erscheinung ist offenbar dadurch bedingt, daß ganz ebenso wie in anderen Fällen enantiotroper Umwandlung, z. B. bei salpetersaurem Ammoniak, die Stellung der Moleküle der neu sich bildenden Modifikation gegenüber den früher vorhandenen eine gesetzmäßig bestimmte ist, und durch Adhäsion an den Glasflächen fixiert wird. Für die Beobachtung und Untersuchung des Verhaltens der flüssigen Kristalle gewährt diese Erscheinung den großen Vorteil, daß man hierdurch große Individuen mit einheitlicher Auslöschung gewinnen kann, was

namentlich zur näheren Untersuchung der später zu besprechenden Strukturstörungen von Wichtigkeit ist.

3. Zwillingbildung.

Die Kraft, mit welcher die Parallelrichtung zweier schief zusammentreffender Individuen der fließend-kristallinen Modifikation des p-Azoxybenzoesäureäthylesters erfolgt, ist natürlich von der Größe des Neigungswinkels abhängig und um so kleiner, je mehr sich dieser einem rechten nähert, immerhin auch in diesem Falle noch so groß, daß die Parallelrichtung auch dann erfolgt, wenn die Abweichung von 90° kaum merklich ist. Treffen sich aber zwei Kristalle genau unter rechtem Winkel, so fließen sie zusammen ohne gleichzeitige Parallelrichtung, es entsteht also ein Zwilling oder Durchkreuzungszwilling. Erscheint in polarisiertem Lichte die eine Hälfte eines solchen Zwillings gelb, so erscheint die andere weiß, und umgekehrt. Die Vereinigungsstelle ist gewöhnlich, wie Fig. 3 andeutet, winkelförmig gestaltet.¹⁾

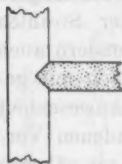


Fig. 3.

Eigentümliche Störungen der Struktur, welche aller Wahrscheinlichkeit nach im Prinzip wohl ebenfalls auf der Bildung von Durchkreuzungszwillingen beruhen, treten stets da und dort in der Masse im übrigen homogener Kristalle auf, ohne daß sich ein besonderer Anlaß dazu erkennen ließe.

Bei Beobachtung in gewöhnlichem Licht erscheinen diese gestörten Stellen als graue Flecke in Gestalt eines länglichen Rhombus, dessen längere Diagonale der Längsrichtung der Kristalle parallel ist. Die Diagonalen sind als feine schwarze oder helle Linien deutlich ausgeprägt, liegen indes nicht in gleicher Ebene. Man kann zwei Fälle unterscheiden, je nachdem die kürzere (Querdiagonale) oder die längere (Längsdiagonale) die obere ist, welche als Störungen *A* und *B* bezeichnet werden mögen (Fig. 4 und 5).

Das Verhalten der Störungen *A* im polarisierten Licht wird durch die Figg. 6—11 dargestellt. Ist die Schwingungsrichtung des Lichtes der Längsrichtung des Kristalles parallel,

1) Gelb ist in den Figuren durch Punktierung angedeutet.

wobei dieser gelb erscheint, so tritt die Störung als weißes Quadrat oder mehr oder minder gestreckter weißer Rhombus auf gelbem Grunde auf (Fig. 6). Man könnte hieraus schließen, daß in dem weißen Feld die Moleküle um 90° verdreht sind. Hiermit stimmen aber die Erscheinungen bei Auslöschung des Lichtes durch einen zum Polarisator gekreuzten Analysator nicht überein. In diesem Fall erscheint nämlich wohl die unveränderte Masse des Kristalles wie zu erwarten dunkel, der gestörte Fleck dagegen bleibt nach wie vor weiß (Fig. 7). Dreht man dagegen den Analysator um 90° , wobei die Masse



Fig. 4.

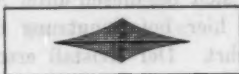


Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.

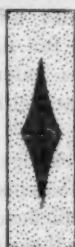


Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 11.

des Kristalles (bei genügender Dicke) gelb erscheint, so wird der Fleck schwarz, wie wenn im Gebiete des Fleckes Drehung der Polarisationssebene um 90° stattfände (Fig. 8). Daß indes auch diese Annahme nicht das Richtige trifft, erhellt daraus, daß wenn man nun den unteren Nicol entfernt, der schwarze Fleck auf gelbem Grunde unverändert bleibt. Die Schwärzung ist augenscheinlich nur die Folge starker Lichtbrechung. Hiermit stimmt überein, daß wenn man nun den Polarisator wieder einsetzt, aber gegen den Analysator um 90° gedreht, nun der ganze Kristall mit Ausnahme der Konturen des Fleckes dunkel erscheint (Fig. 9). Entfernt man nun den Analysator, so bleibt der schwarze Fleck bestehen, die übrige Kristallmasse aber

erscheint weiß, wie wenn das Präparat bei festgehaltenem Polarisator um 90° gedreht worden wäre (Fig. 10). Ebenso erscheint der Kristall, wenn man den Analysator wieder einsetzt, und zwar dem Polarisator parallel. Entfernt man nunmehr letzteren, so bleiben von dem ganzen Fleck nur die Diagonalen übrig (Fig. 11) und nichts verrät mehr, daß in der Nähe derselben eine Strukturstörung vorhanden ist.

Das Verhalten der Störungen *B* (bei welchen die lange Diagonale die obere ist) in polarisiertem Licht ist genau das umgekehrte wie das der Störung *A*, insofern die Erscheinungen, welche sich bei diesen unter Anwendung des Polarisators allein zeigen, hier bei Benutzung des oberen Nicols auftreten, und umgekehrt. Der Kristall erscheint somit wie Figg. 6 bez. 10, wenn nur der Analysator eingesetzt ist, und zwar so, daß die Schwingungsrichtung zur Längsrichtung des Kristalles parallel bez. senkrecht ist. Die Figg. 8 und 11 gelten unter gleichen Umständen für den Gebrauch des unteren Nicols. Ebenso sind die Figg. 7 und 9, welche für die Störungen *A* gelten, falls die Schwingungsrichtung des unteren bez. oberen Nicols der Längsrichtung der Kristalle parallel ist, für die Störungen *B* umzutauschen.

Eine völlige Aufklärung dieses eigentümlichen Verhaltens, welches in manchen Punkten übereinstimmt mit früher beschriebenen Beobachtungen bei fließenden Kristallen von ölsaurem Ammoniak und Cholesterylbenzoat, ist mir noch nicht gelungen, indes kann wohl als sicher angenommen werden, daß die Erscheinungen lediglich durch Zwillingsbildungen bedingt sind.

Strukturstörungen verwandter Art treten hervor, wenn das Präparat von unten erhitzt wird, wodurch wirbelartige Strömungen angeregt werden, einerseits infolge von Dichtedifferenzen, andererseits (und zwar hauptsächlich) infolge von Differenzen der Oberflächenspannung, da diese an den erhitzten Stellen jedenfalls wie bei gewöhnlichen Flüssigkeiten kleineren Wert annimmt.

Man sieht bei Beobachtung in gewöhnlichem Licht, falls die optische Achse des Präparates senkrecht zur Ebene steht, kreisrunde graue Flecke (Fig. 12) auftreten. Bei Betrachtung in polarisiertem Licht zerfallen sie in zwei weiße (farblose) und zwei schwarze (gelbe) Quadranten (Fig. 13), was auf

sphärolithische Struktur hinweist. Die Quadranten haben die in der Figur gezeichnete horizontale Lage, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes horizontal verläuft. Es ist gleichgültig ob lediglich unten oder oben, oder sowohl unten und oben ein Nicol benutzt wird. Bei Drehung des Präparates bleiben natürlich die dunklen Quadranten stehen, während sie bei Drehung des Nicols mitwandern, also senkrechte Lage ein-



Fig. 12.



Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 17.

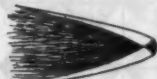


Fig. 18.



Fig. 19.



Fig. 20.

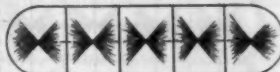


Fig. 21.



Fig. 22.



Fig. 23.



Fig. 24.



Fig. 25.



Fig. 26.



Fig. 27.

nehmen, wenn dessen Schwingungsrichtung senkrecht steht. Bei gekreuzten Nicols erscheint ein schwarzes Kreuz, wie bei gewöhnlichen Sphärokristallen (Fig. 14). Erhitzt man Schichten, welche nicht senkrecht zur optischen Achse stehen, namentlich solche, welche im polarisierten Licht stark ausgeprägten Dichroismus zeigen, so erscheinen die Störungsfiguren verzerrt, wie die Figg. 17, 18 und 19 andeuten. Durch Zusammen- treffen solcher verzerrter Figuren (Figg. 20 und 21) werden Störungen wie die zuerst beschriebenen erhalten und zwar

entsprechend der Fig. 10. In demselben Kristall können aber auch nach entgegengesetzter Richtung verzerrte Figuren hervortreten, welche die Eigenschaften der früher in Fig. 11 dargestellten Störungen haben. Sie erscheinen für die eine Schwingungsrichtung des Lichtes als scharfe runde Kreise mit dunklem Punkt in der Mitte (Fig. 15), bei Drehung um 90° als fast ganz dunkle Flecke (Fig. 16). Zwischen den Kreisen und Kreuzen (Fig. 11) zeigen sich alle möglichen Übergangsformen, wie solche in den Figg. 22—27 dargestellt sind. Durch

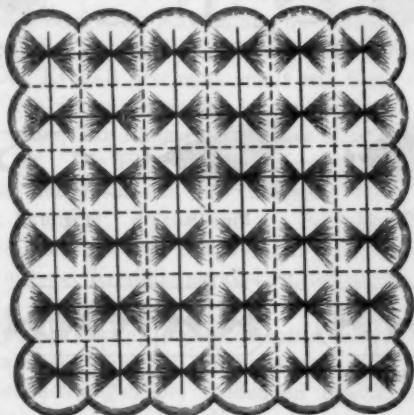


Fig. 28.

Aneinanderreihung von Figuren der ersten Art entstehen schachbrettartige Muster, wie ein solches Fig. 28 zeigt. Man sieht die in Quadrate umgestalteten dunklen gelben Rhombenfiguren mit weißen Quadraten abwechseln, in welchen sich das Kreuz der ungleich hochgelegenen Diagonalen zeigt. Dreht man Präparat oder Nicol um 90° , so verwandeln sich die dunklen gelben Felder in weiße, und umgekehrt.¹⁾

Außer diesen mosaikartigen Mustern kommen noch ähnliche andere vor, die durch Aneinanderreihung der einfachen

1) Ich habe eine große Zahl von Photographien dieser Erscheinungen hergestellt, der Kosten halber können sie indes hier nicht beigelegt werden.

Kreuze (Fig. 11) entstehen (Fig. 29) und bei Drehung um 90° in schwarze Felder auf gelbem Grunde übergehen (Fig. 30). Diese erscheinen indes mehr als zufällige Aneinanderreihung

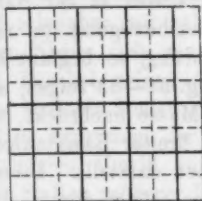


Fig. 29.

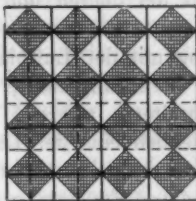


Fig. 30.

von Figuren, während die ersteren als sich gegenseitig bedingende Störungen der Form *A* und *B* betrachtet werden können, und deshalb große Regelmäßigkeit zeigen.

4. Oberflächenspannung.

Oben wurde darauf hingewiesen, daß die Oberflächenspannung frei in der Lösung schwimmender fließender Kristalle nicht ausreicht, sie zu einem Tropfen zusammenzudrücken, wie es der Fall sein müßte, wenn keine widerstrebende Elastizität vorhanden, d. h. der Aggregatzustand nicht der feste, sondern der flüssige wäre.

Anders würden sich die Kristalle verhalten, wenn es möglich wäre, sie freischwebend in der Luft oder im Vakuum zu erhalten. Die Oberflächenspannung an der Grenze gegen Luft oder gegen den leeren Raum ist weitaus größer als diejenige gegen Lösung, so daß Überwindung der elastischen Kräfte recht wohl denkbar wäre.

Einen Fall, welcher zwischen diesen beiden liegt, bildet die Ausscheidung eines Kristalles an der freien Oberfläche der Lösung oder an der Oberfläche einer in der Lösung befindlichen Luftblase.

Die Erscheinungen, welche sich bei der Ausscheidung eines Flüssigkeitstropfens unter gleichen Umständen zeigen, sind durch die feststehenden Gesetze der Oberflächenspannung bedingt und führen bekanntlich zu linsenförmiger Verzerrung des Tropfens mit konstantem Randwinkel oder zur Ausbreitung

bis zu kaum mehr wahrnehmbarer Dicke. Kommt einer der nadelförmigen fließenden Kristalle des p-Azoxybenzoesäure-äthylesters, etwa veranlaßt durch die (infolge von Temperaturdifferenz der oberen und unteren Schichten in der Nähe von Luftblasen stets vorhandene) Kontaktbewegung in radialer Richtung mit der Luftblase in Berührung, so beginnt er sich an der Berührungsstelle, wie die Figg. 31—33 zeigen, alsbald zu verbreitern, während die übrige Masse nachrückt, so daß er schließlich eine der Luftblase mit breiter Basis aufgesetzte Pyramide mit gekrümmten Seitenflächen darstellt. Diese Ausbreitung und Verzerrung des Kristalles erfolgt derart, daß die Auslöschungsrichtungen überall senkrecht zur Oberfläche der

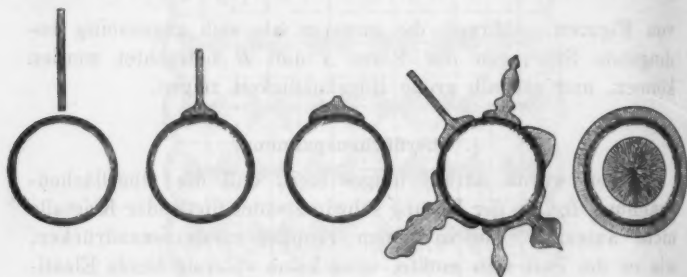


Fig. 31.

Fig. 32.

Fig. 33.

Fig. 34.

Fig. 35.

Blase stehen und ebenso die Streifung, welche stets der Längsrichtung der Kristalle entspricht.

Diese Erscheinung zeigt deutlich, daß die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen Kristall und Luft etwas kleiner ist, als die zwischen Lösung und Luft. Bildet sich also ein Kristall an der freien Oberfläche der geschmolzenen Masse, wie es bei Präparaten ohne Deckglas infolge der abkühlenden Wirkung der Luft an der Oberfläche der Fall ist, so muß sich derselbe zu einer Linse von kreisförmigem Umriß ausbreiten und zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben, weil die optische Achse, welche mit der Längsrichtung der Kristalle zusammenfällt, senkrecht zur Oberfläche steht. Der Versuch bestätigt diese Konsequenz. Man sieht solche Linsen von sehr großer Ausdehnung entstehen, welche wie eine durchsichtige, nur schwer sichtbare und auch bei gekreuzten Nicols

nicht hervortretende Haut die Flüssigkeit bedecken. Infolge der Störungen durch Wirbelbewegungen bei stärkeren Temperaturdifferenzen behalten aber diese Linsen oder Häute ihre anfängliche Durchsichtigkeit nicht, sie erfüllen sich vielmehr alsbald scheinbar mit zahllosen Tropfen, welche zwischen gekreuzten Nicols sich wie Sphärokristalle verhalten oder zwei dunkle Büschel zeigen (Fig. 36) und in Wirklichkeit nichts anderes sind als Stellen mit gestörter Struktur, deren optisches Verhalten ganz dem der oben besprochenen Strömungen mit kreisförmigem Umriß entspricht. In der Mitte der Linsen, d. h. an Stellen größerer Dicke, ist der Durchmesser der scheinbaren Sphärokristalle am größten, gegen den Rand hin wird er allmählich kleiner und der äußerste (hyaline) Saum erscheint



Fig. 36.

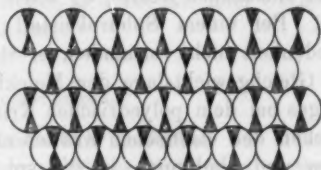


Fig. 37.

ganz frei davon, bleibt also zwischen gekreuzten Nicols dunkel (Fig. 36). Bei weit ausgedehnten Häuten treten solche Größenunterschiede nicht hervor, die Sphärolithen sind von durchaus gleicher Größe und da sie sich dicht aneinander anreihen, entsteht eine regelmäßige Zeichnung, welche etwa an das Aussehen eines Insektenauges erinnert (Fig. 37). Bildung von quadratischen schachbrettartigen Mustern, wie sie oben besprochen wurde, findet in diesem Falle nicht statt.

Könnte man die Bildung der besprochenen Linsen von der Seite betrachten, so würde jede Linse einem der Flüssigkeitsoberfläche angelagerten Kristall entsprechen. Auch bei Luftblasen kann man in der Regel solche gleichzeitige Anlagerung mehrerer Kristalle beobachten, wie Fig. 34 zeigt. Sie stören sich gegenseitig nicht, solange sie durch freie Stellen der Oberfläche getrennt sind. Kommen aber diese Kristalle gegenseitig in Berührung, so fließen sie zusammen und die Blase scheint von einem Ringkristall umgeben (Fig. 35).

Ist die Blase keine Luftblase, sondern eine Dampfblase, welche bei fortschreitender Abkühlung sich verdichtet und verschwindet, so kontrahiert sich der hohlkugelförmige Kristall zu einem massiven Sphärokristall (in Fig. 35 hineingezeichnet).

Kommt ein Kristall nicht mit der Spitze, sondern mit einer Seitenfläche mit der Luftblase in Berührung, so tritt eine Ausbreitung nicht ein, der Kristall bleibt vollkommen unverändert. Vielleicht kann man hieraus schließen, daß die Oberflächenspannung an den Seiten-(Prismen-)flächen größer ist als an der Spitze (Basis) und weiter, da Kristalle vorkommen, an welchen die Basis wirklich ausgebildet ist, daß die Verschiedenheit der Oberflächenspannungen der verschiedenen Flächen eines Kristalles kompensiert wird durch die vorhandenen elastischen Kräfte, da sonst kein Gleichgewicht möglich wäre. Bei einem Sphärokristall wie Fig. 35 ist diese Verschiedenheit nicht vorhanden, er stellt somit selbstverständlich eine Gleichgewichtslage der Moleküle dar. Eine Störung des Gefüges bei dem polyedrischen Kristall wird das Gleichgewicht zwischen den elastischen Kräften und der Oberflächenspannung stören und Umkippen in die sphärolithische Gleichgewichtslage veranlassen. Man kann deshalb wohl die polyedrische Form der sphärolithischen gegenüber als labil bezeichnen. Vermutlich ist hierauf die Leichtigkeit, mit welcher sphärolithische Störungen, wie oben beschrieben, auftreten, auf diese Ursache zurückzuführen. Immerhin ist diese Verschiedenheit der Stabilität nicht etwa vergleichbar derjenigen polymorpher Modifikationen oder des amorphen und kristallisierten Zustandes, da, weil es sich lediglich um Deformation handelt, Löslichkeit und Schmelzpunkt, sowie die andern physikalischen Eigenschaften für die polyedrische und sphärolithische Form identisch sein müssen. Auch die früher beschriebenen Erscheinungen der Bildung sogenannter „öliger Streifen“ bei Deformation größerer Massen der fließend-kristallinischen Modifikationen von ölsaurem Ammoniak und Cholesterylbenzoat, welche auf ähnliche Wirkungen wie die Bildung der beschriebenen Ringe um Luftblasen mit radial und tangential gerichteten Auslöschungen zurückzuführen sein dürfte, da sich diese Streifen überall da bilden, wo z. B. durch Vorbeifließen an einer Luftblase oder einem anderen Hindernis eine Art Schnitt,

d. h. die Bildung zweier dicht aneinander liegender Grenzen erfolgt, läßt deutlich eine Tendenz der einheitlich auslöschenden Bänder zum Übergang in dicht aneinander gereihete Sphärokristalle erkennen und häufig sieht man solche Bänder geradezu in Ketten gleichgroßer Sphärokristalle übergehen.

Die richtende Wirkung, welche die Oberfläche von Luftblasen auf die dort sich ausscheidenden Kristalle ausübt¹⁾, hängt wahrscheinlich auch zusammen mit ähnlichen Erscheinungen, welche man bei Eis beobachtet hat. So fand Bertin²⁾, daß die optische Achse der Eiskristalle stets senkrecht gerichtet ist zu der Fläche, von welcher die Erkaltung ausgeht, ein Resultat, welches Klocke³⁾ bestätigt fand. G. Rose⁴⁾ fand ähnlich, daß bei Ausscheidung von Gold aus Goldlösung mit Oxalsäure die Goldkriställchen sich alle mit einer Oktaederfläche an die Gefäßwände ansetzen.

5. Folgerungen.

Die Entdeckung der plastischen, fließenden und flüssigen Kristalle widerlegt die eingangs erwähnten Molekularhypothesen, welche eine Plastizität der Kristalle ausgeschlossen erscheinen ließen. Insbesondere beweist die hier in ihren verschiedenen Wirkungen näher besprochene Erscheinung der Homöotropie, daß ein Kristall auch bei wahrer plastischer Deformation keine Änderung seiner Eigenschaften und keine Neigung zum Umklappen in eine andere molekulare Gleichgewichtslage erkennen läßt, daß er vielmehr das Bestreben hat, die gestörte Molekularstruktur wieder herzustellen und daß nicht daran zu denken ist, durch fortgesetzte Deformation, mag sie auch eine wirbelartige Strömung sein, ein völlig regelloses stabiles Molekularaggregat zu erhalten. Läge tatsächlich ein solches regelloses Molekularaggregat vor, wie man es für amorphe Körper an-

1) Bei Cholesterylpropionat treten merkwürdigerweise die Kristalle immer zuerst an der Oberfläche von Luftblasen auf, so daß sich bei Betrachtung zwischen gekreuzten Nicols zunächst alle Luftblasen mit vier leuchtenden Ringquadranten umgeben.

2) A. Bertin, *Ann. de chim. et phys.* (3) 13. p. 283. 1878.

3) F. Klocke, *Neues Jahrb. f. Min.* 1879. p. 272.

4) G. Rose, *Pogg. Ann.* 73. p. 8. 1848.

nimmt, so könnte es nicht dauernd erhalten bleiben und es müßte ein leichtes sein, durch fortgesetzte Deformation dasselbe in einen Kristall, d. h. einen Körper mit bestimmtem Sättigungspunkt und Schmelzpunkt (im Gegensatz zum amorphen Zustand) umzuwandeln, was der Erfahrung durchaus widerspricht.

Wären, wie es die Theorie der Polymorphie und Amorphie annimmt, die Eigenschaften eines Stoffs von der Art der Aggregation der Moleküle abhängig, so müßte an den Enden der Symmetrieachse eines Kristalltropfens, wo die Moleküle in konzentrischen Kreisen angeordnet sind, z. B. die Löslichkeit eine andere sein als an äquatorialen Punkten, d. h. der Tropfen könnte in gesättigter Lösung durchaus nicht im Gleichgewicht sein, er müßte sich z. B. an jenen beiden Polen beständig lösen, an anderen Stellen dagegen wachsen, und da die Oberflächenspannung die Kugelgestalt aufrecht zu erhalten sucht, sich in beständiger wirbelnder Bewegung befinden, was dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widerspricht. Ich halte es hierdurch für *erwiesen*, daß es keinen Polymorphismus und keinen Amorphismus im Sinne der von allen Lehrbüchern angenommenen Theorie geben kann, daß nicht die Art der Aggregation der Moleküle die Eigenschaften eines Stoffs bestimmt, sondern deren Konstitution, daß man also genötigt ist zu erklären: *„Kein Stoff kann in mehreren polymorphen Modifikationen auftreten; kein Stoff besitzt eine kristallisierte und eine amorphe Modifikation; kein Stoff besitzt drei Aggregatzustände.“* Alle diese sogenannten Modifikationen sind vielmehr stofflich, d. h. durch die Beschaffenheit ihrer Moleküle verschieden.

Diese Behauptung steht im Widerspruch mit der chemischen Strukturtheorie, der Avogadroschen Regel und der Gibbsschen Phasenlehre, welche letztere verlangt, daß ein Stoff in drei Phasen auftreten soll. Hieraus folgt indes keineswegs ihre Unrichtigkeit, man wird vielmehr bestrebt sein müssen die genannten Lehrsätze derart zu modifizieren, daß der Widerspruch verschwindet, was wohl möglich und auch aus anderen Gründen nötig erscheint, da für manche sogenannte lockere chemische Verbindungen, wie z. B. Kristallwasserverbindungen, jene Lehrsätze ebenfalls nicht gültig sind.

Man hat nun wohl versucht, die Kristallwasserverbindungen in der Weise zu deuten, daß man letztere als Mischkristalle (richtiger Schichtkristalle) von wasserfreier Substanz und Wasser auffaßte. Bei der Verschiedenheit der Komponenten erscheint es natürlich, daß Gleichgewicht des Molekularaggregates nur in einem oder wenigen bestimmten Mischungsverhältnissen möglich ist, wie tatsächlich beobachtet wird, wenn auch nicht recht einzusehen ist, weshalb diese Mischungsverhältnisse gerade die den stöchiometrischen Proportionen entsprechenden sind; es erscheint auch natürlich, daß die physikalischen Eigenschaften der Kristallwasserverbindungen sehr wesentlich von denjenigen der Komponenten abweichen, da die fremde Einlagerung die Molekularanordnung stört, somit nach der Auffassung, die Art der Aggregation der Moleküle bestimme die Eigenschaften, letztere erheblich geändert werden müssen.

Daß ähnliche Störungen bei isomorphen Mischungen nicht hervortreten, erklärte man dadurch, daß diese nicht als Schichtkristalle aufzufassen seien, sondern als homogen bis in die kleinsten Teile, daß also die Mischung der Komponenten im Molekül stattfinde, was allerdings voraussetzt, daß die Kristallmoleküle aus einer ungeheuer großen Zahl chemischer Moleküle bestehen. Solche Mischungen sollten nur möglich sein bei chemisch analog zusammengesetzten Körpern, welche in gleichen Formen kristallisieren.

Meine Untersuchungen haben nun aber ergeben, daß Mischkristalle in unendlich vielen Verhältnissen, bei welchen die Eigenschaften wie bei den isomorphen Mischungen die Mitte zwischen denen der Komponenten halten, auch bei völlig verschiedenartigen, nicht isomorphen Stoffen auftreten und daß kein Grund vorliegt, dieselben nicht als Schichtkristalle zu betrachten, vielmehr die verschiedensten Übergänge zwischen Misch- und Schichtkristallen beobachtet werden können, somit die Auffassung der Kristallwasserverbindungen als Mischkristalle nicht zutreffen kann. Man hat dem entgegengehalten, zwischen Misch- und Schichtkristallen bestehe ein scharfer Unterschied, insofern die ersteren in einer Lösung, welche Kristalle beider Komponenten im Gleichgewicht enthält, unter Aufzehrung der letzteren weiterwachsen, während dies für Schichtkristalle, die nur ein Aggregat der Komponenten darstellen, ebensowenig

zutreffen soll, wie für vereinzelt liegende Kristalle der Komponenten. Diese Behauptung beruht indes auf einem Irrtum. Sobald Kristalle der Komponenten, welche mit der Lösung im Gleichgewicht sind, auch nur an einem Punkte in Berührung gebracht werden, ändert sich an diesem Punkte die Löslichkeit, ebenso wie sich der Schmelzpunkt zweier Stoffe ändert, wenn dieselben auch nur an einem Punkte miteinander in Berührung gebracht werden, wie ich dies früher nachgewiesen habe. Der Annahme, daß Mischkristalle nur Schichtkristalle feinsten (molekularer) Struktur sind, steht also nichts entgegen, während ein Beweis dafür, daß die Kristallmoleküle aus unzählbar vielen chemischen bestehen, sich nicht erbringen lassen dürfte.

Die außerordentliche Ähnlichkeit der Umwandlungserscheinungen bei polymorphen Modifikationen mit den Dissoziationserscheinungen von Kristallwasserverbindungen, sowie mit den sogenannten Aggregatzustandsänderungen, die weitere Analogie zwischen Erstarrung und Sublimation einerseits und Kristallisation aus Lösungen andererseits hat mich, wie in meinem Buche über Molekularphysik ausführlich dargelegt ist, schon früher zu dem gleichen Ergebnis wie die Untersuchung über flüssige Kristalle geführt, daß nämlich die polymorphen Modifikationen eines Stoffs molekular verschieden sein müssen, d. h. daß sie in Wirklichkeit verschiedene Stoffe sind, freilich nicht im Sinne der *chemischen* Isomerie, wobei sich die Verschiedenheit durch Molekulargewichtsbestimmungen und chemisches Verhalten verraten mußte, sondern in anderer, noch nicht aufgeklärter Weise, die zu der Bezeichnung *physikalische* Isomerie Anlaß gegeben hat und möglicherweise in der Art der Verteilung elektrischer Atomladungen und dergleichen ihren Grund hat.

Auch zur Erklärung des amorphen Zustandes bleibt auf Grund des Verhaltens flüssiger Kristalle nur die von mir früher aus anderen Gründen aufgestellte Annahme übrig, derselbe sei aufzufassen als ein Gemisch mehrerer Modifikationen, deren Mengenverhältnis von der Temperatur abhängt, womit sehr gut das eigentümliche Verhalten dieser Körper bei Temperaturänderungen, die anomale Ausdehnung, das Auftreten starker innerer Spannungen bei rascher Kühlung (Glastränen) etc.

abereinstimmt, sowie der Mangel eines Sättigungspunktes in Lösungen, da jede Modifikation im Gemisch der übrigen gelöst und hierdurch so verdünnt ist, daß sie nicht wie eine reine kristallisierte Modifikation gelöste Moleküle zur Anlagerung zwingen kann.

In völligem Widerspruch mit unseren Resultaten steht ferner die van der Waalssche *Zustandsgleichung*, welche übrigens auch durchaus unverträglich ist mit jener, meines Erachtens einzig richtigen Definition des Gaszustandes, welcher zufolge die Gase Körper sind, deren Kohäsion gleich Null ist.¹⁾ Wie zahlreiche Untersuchungen gelehrt haben, ist die Kohäsion von Flüssigkeiten keineswegs, wie man wohl in früheren Zeiten annahm, gleich Null, sondern hat einen Wert, welcher sich auf Hunderte von kg pro qcm beziffern kann. Sie wird um so kleiner, je mehr man sich der kritischen Temperatur nähert, und verschwindet, wenn diese erreicht ist, wie daraus hervorgeht, daß dann auch die Oberflächenspannung verschwindet, welche ja nur eine spezielle Form ist, in welcher die Kohäsionskraft in Erscheinung tritt. Konstruiert man also das System der Druckkurven für die verschiedenen Temperaturen, so wären die dem Flüssigkeitszustand entsprechenden Druckkurven über die Kurve konstanter Flüssigkeitsmenge hinaus keineswegs so zu verlängern, wie es die van der Waalssche Zustandsgleichung erfordert, d. h. in Form eines S, welches den Übergang bildet zu dem dem Dampfzustand entsprechenden Teil der Kurven und sich wenigstens für Temperaturen in der Nähe der kritischen vollständig über der Abszissenachse hält, sie wären vielmehr, wie die Fig. 38 zeigt, in wenig veränderter Richtung bis in das Gebiet der negativen Drucke zu verlängern, wo sie ein Ende haben an derjenigen Ordinate, welche die Größe der Kohäsion angibt, d. h. des äußersten negativen Druckes, welchen die Flüssigkeit zu ertragen vermag. Alle diese Endpunkte liegen auf einer Kurve — sie sei *Kohäsionskurve* genannt —, welche sich nach der Seite der wachsenden Volumina der Abszissenachse mehr und mehr asymptotisch nähert, in gleicher Weise wie die kritische Isotherme, mit der sie im Unendlichen zusammentreffen muß. Die letztere ist die

1) O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 1. 1889.

wahre Grenze zwischen dem Gaszustand einerseits und den Gebieten des Flüssigkeitszustandes und den des gesättigten und ungesättigten Dampfes andererseits, während nach van der Waals' Theorie vollständig willkürlich und unklar bleibt, wo diese Grenze gezogen werden soll.

Mit der Zustandsgleichung fällt auch die Grundannahme, aus welcher sie abgeleitet ist, und es bleibt nur übrig, die kritischen Erscheinungen so zu deuten, wie es schon früher

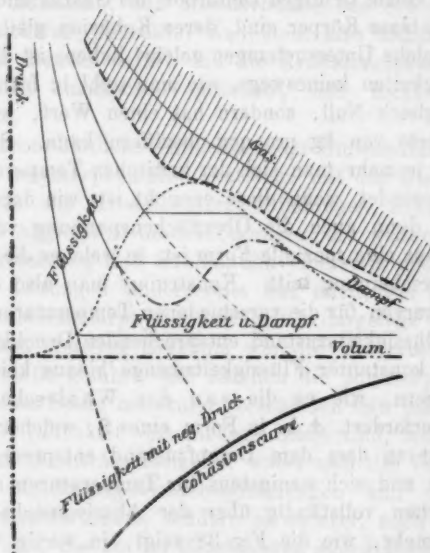


Fig. 38.

von mir wegen der Analogie mit den kritischen Lösungserscheinungen und der amorphen Erstarrung von Schmelzen geschehen ist, nämlich in der Art, daß der Dampf gegen die kritische Temperatur hin in steigendem Maße Moleküle der flüssigen Modifikation in sich bildet und diese in solche der gasförmigen zerfällt, so daß bei der kritischen Temperatur selbst in beiden Fällen das Mengenverhältnis gleich wird.

Eine der wichtigsten Folgerungen aus dem Verhalten der plastischen, fließenden und flüssigen Kristalle, speziell ihrer

Homöotropie, ist ferner die Erkenntnis der Existenz einer nicht mit der Elastizität identischen *molekularen Richtkraft*, welche sich anscheinend nur erklären läßt durch elektrostatische und elektrodynamische Wirkungen der Atomladungen oder Elektronen, so daß also auch diese Untersuchungen zu Ergebnissen führen, zu welchen bereits die Entdeckungen auf dem Gebiet der elektrischen Entladungen etc. hingeleitet haben. Im Prinzip könnten jene richtenden Wirkungen auch in gasförmigen Körpern auftreten, doch fehlt hier die richtende Wirkung der Oberflächenspannung, so daß keine regelmäßige Struktur zu stande kommen kann, die Auffindung gasförmiger Kristalle also nicht zu erwarten ist.

Karlsruhe, 18. Mai 1903.

(Eingegangen 8. Juni 1903.)

Bemerkung. Um der Abhandlung keinen zu großen Umfang zu geben, konnten die in der Einleitung und am Schlusse enthaltenen Betrachtungen nur flüchtig und ohne Literaturangaben dargelegt werden. Man findet eine ausführlichere Behandlung nebst vollständigem Literaturverzeichnis in meinem Buche: *Flüssige Kristalle*, Leipzig, W. Engelmann (zur Zeit noch im Druck). Dasselbst sind auch zahlreiche Photographien der Erscheinungen durch Lichtdruck wiedergegeben. Kopien einzelner Negative, sowie Diapositive für Projektion können zu den üblichen Preisen bezogen werden von der Hof-Lichtdruckanstalt J. Schober (Inh. Obrist) in Karlsruhe, Belfortstraße 10.

4. Über die Emission von Körpern mit endlichem Absorptionsvermögen; von J. Koenigsberger.

Die analytische Theorie des Strahlungsvorganges in einem absorbierenden Körper und die Berechnung der Strahlungsmengen, die von Körpern mit gegebener Gestalt und endlichem Absorptionsvermögen ausgesandt werden, ist streng, d. h. nur unter Verwendung der theoretisch und experimentell als richtig erkannten Sätze noch nicht durchgeführt worden. Hr. R. Sampson¹⁾ und neuerdings auf anderem Wege Hr. A. Schuster²⁾ haben den Energieaustausch durch Strahlung allein und auch in Verbindung mit Wärmeleitung mathematisch behandelt, aber beide Autoren haben von vornherein erhebliche Vereinfachungen eingeführt, die bei beiden, wie ich glaube, eine Nichtberücksichtigung des Kosinussatzes und bei Hrn. Sampson eine vollständige, bei Hrn. Schuster eine teilweise Vernachlässigung des Stefanschen Gesetzes bedingen. Die Berechnung der Strahlung von Körpern mit gegebener Form ist häufiger behandelt. Auf Grund einer von Fourier³⁾ eingeführten, aber nicht ganz einwandfreien Betrachtungsweise haben Lommel⁴⁾, Smoluchowski de Smolan⁵⁾ und Uljanin⁶⁾ den Ausdruck für die Strahlung einer Ebene unter gewissen Einschränkungen abgeleitet. Die Ausstrahlung und Abkühlung von Oberflächen ist von Hrn. Christiansen⁷⁾ theoretisch und experimentell sehr eingehend untersucht worden. Für Körper, die das Licht

1) R. A. Sampson, Memoirs of Royal Astronomical Society London 51. p. 128—140. 1895.

2) A. Schuster, Phil. Mag. (6) 5. p. 243—257. 1903.

3) Fourier, Ann. chim. et phys. (2) 27. p. 236—281. 1824.

4) E. Lommel, Wied. Ann. 10. p. 449—472. 1880.

5) Smoluchowski de Smolan, Journ. de phys. (3) 5. p. 488. 1896.

6) W. Uljanin, Wied. Ann. 62. p. 528. 1897.

7) C. Christiansen, Wied. Ann. 19. p. 267. 1883; 21. p. 364. 1884.

diffus machen, hat Hr. W. Wien¹⁾ den Kosinussatz streng ableiten können.

Im folgenden ist versucht worden auf Grund von theoretisch und experimentell als richtig nachgewiesenen Gesetzen, erstens dem Gesetz von Kirchhoff über die Beziehungen zwischen Emission und Absorption, zweitens dem Gesetz von Stefan-Boltzmann über die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung eines festen Körpers von der Temperatur, und drittens dem *Absorptionsgesetz*, das ebenfalls eine theoretisch notwendige Folgerung aus bekannten Tatsachen ist, die Strahlung von Körpern gegebener Form und endlichem, für alle Wellenlängen gleichen Absorptionsvermögen bei gleichem Brechungsindex von Körper und umgebendem Medium abzuleiten. Die beiden letzteren Einschränkungen bedürfen einer kurzen Erörterung. Ist die Absorption für verschiedene Wellenlängen verschieden, so bedingt das keine wesentliche Änderung in den abgeleiteten Formeln für die Ausstrahlung von Körpern. Es tritt dann überall an Stelle von $a \cdot \sigma \cdot T^4$ ein Ausdruck von der Form

$$\int_0^{\infty} a f(\lambda T) d\lambda,$$

worin $f(\lambda T)$ das Strahlungsgesetz ist. Nur der Strahlungsaustausch in ungleich temperierten Körpern selbst würde sich danach ganz anders berechnen und wohl große mathematische Schwierigkeiten bieten. Die zweite Annahme kommt darauf hinaus, daß die Reflexion vernachlässigt werden soll. Bei vielen interessanten Fällen, z. B. Strahlung von Gasen in erhitzten Röhren, Strahlung der Sonne, Abkühlung der Erde bei verschiedener Zusammensetzung der Atmosphäre etc., darf diese letztere Annahme wohl gemacht werden.

Absorption der Strahlung einer unendlich großen schwarzen Ebene durch einen von zwei parallelen Ebenen begrenzten Körper von endlichem Absorptionsvermögen und die allgemeinste Form des Kosinussatzes.

Es sei der begrenzte Körper mit der ebenen Oberfläche F_1 von zwei sehr großen, unendlich wenig gekrümmten Flächen F_2 ,

1) W. Wien, Wied. Ann. 45. p. 712. 1892.

die daher als Ebenen aufgefaßt werden dürfen, umschlossen. Alle auf F_1 auftreffenden Strahlen kommen von F_2 . In dem so gebildeten Hohlraum ist, wie aus dem Kirchhoffschen Satz folgt, die Dichte der Strahlung für alle Richtungen und an allen Punkten gleich und ihre Intensität also proportional dem Querschnitt und dem körperlichen Winkel der Strahlung. Wenn die Oberfläche von F_1 mit f bezeichnet wird, und der Winkel, unter dem das Strahlenbündel auffällt, gleich α ist, so ist der Querschnitt des Bündels $dq = f \cos \alpha$, und für den ganzen räumlichen Kegelausschnitt der Breite $d\alpha$ unter dem Winkel α ist die Intensität demnach gleich



Fig. 1.

$$2\pi \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot f \cdot \cos \alpha.^1)$$

Die beiden Seitenflächen F' des Körpers seien vollkommen reflektierend, so daß durch sie kein Strahlungsaustausch stattfindet.

Durch die Ebene wird dann durchgelassen unter dem Winkel α

$$J \cdot e^{-\frac{a l}{\cos \alpha}},$$

wo a den Schwächungskoeffizient, J die Intensität des einfallenden Lichtes bezeichnet, absorbiert also

$$(1) \quad J \left(1 - e^{-\frac{a l}{\cos \alpha}} \right) = J \cdot 2\pi \sin \alpha \cos \alpha d\alpha \cdot f \cdot \left(1 - e^{-\frac{a l}{\cos \alpha}} \right);$$

im ganzen also

$$(1') \quad J \cdot f \cdot \pi \left(1 - 2 \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{a l}{\cos \alpha}} \sin \alpha \cos \alpha d\alpha \right).$$

Andererseits ist dies nach dem Kirchhoffschen Gesetz ohne weiteres auch die Gesamtstrahlung einer endlichen planparallelen Schicht, welche die gleiche Temperatur wie der Hohlkörper hat, also die *Gesamtemission einer endlichen planparallelen*

1) Die gesamte von einer schwarzen Ebene von einer Seite absorbierte Strahlung ist also gleich $J \cdot \pi$.

Schicht von beliebigem Absorptionsvermögen. Das oben angegebene Integral kann zunächst gleich

$$(2) \quad 2 \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{c}{\cos \alpha}} \sin \alpha \cos \alpha d\alpha$$

und durch die Substitution $1/\cos \alpha = x$ gleich

$$2 \int_1^{\infty} e^{-cx} \frac{1}{x^3} dx$$

geschrieben werden, und dies gleich

$$2c^2 \int_c^{\infty} e^{-x} \frac{1}{x^3} dx.$$

Wenn $c = al$ nicht zu klein ist, so ist die bequemste Lösung die von Schlömilch¹⁾ gegebene. Danach ist das Integral gleich

$$\frac{2}{c} e^{-c} \left\{ 1 - \frac{3}{c+1} + \frac{9}{(c+1)(c+2)} - \frac{30}{(c+1)(c+2)(c+3)} \right. \\ \left. + \frac{114}{(c+1)\dots(c+4)} - \frac{492}{(c+1)\dots(c+5)} \dots \right\}.$$

Falls noch die Reflexion hinzukommt, wird der Ausdruck unter dem Integral noch mit

$$(1 - R_a)^2 \left(1 + e^{-2\frac{al}{\cos \alpha}} R_a^2 + \left[e^{-2\frac{al}{\cos \alpha}} R_a^2 \right]^2 + \dots \right)$$

multipliziert, worin R_a der Reflexionsfaktor für die Richtung α ist; die Lösung und der numerische Wert sind in diesem Fall nur angenähert angebar.

Der obige Ausdruck (1') ist demnach, falls an Stelle der Konstanten J der Strahlungsfaktor $S = \sigma \cdot T$ gesetzt wird, auch die allgemeine streng richtige Form des Kosinussatzes für die Emission einer nicht diffus strahlenden Ebene von endlichem Absorptionsvermögen; die von Smoluchowski de Smolan²⁾ und von Uljanin³⁾ angegebenen Ausdrücke sind Spezialfälle.

1) O. Schlömilch, Compendium der höheren Analysis, p. 265. Braunschweig 1865.

2) Smoluchowski de Smolan, Journ. de phys. (3) 5. p. 468. 1896.

3) W. Uljanin, Wied. Ann. 62. p. 528. 1897.

Will man die Absorption einer sehr dünnen Schicht von der Dicke dl berechnen, so ist zu beachten, daß in Ausdruck (1) der Wert von $e^{-\frac{a dl}{\cos \alpha}}$ für α von 0 bis $\pi/2 - \delta$, wo δ einen sehr kleinen Winkel bezeichnet, in erster Annäherung gleich

$$1 - \frac{a dl}{\cos \alpha}$$

ist, so daß also der ganze Ausdruck gleich

$$J \cdot 2\pi \cdot f \cdot a dl \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi/2-\delta} \frac{\sin \alpha \cos \alpha}{\cos \alpha} \cdot d\alpha = J \cdot 2\pi \cdot f \cdot a dl (1 - \delta)$$

ist.

Für das Intervall $\pi/2 - \delta$ bis $\pi/2$ ist der Wert von $e^{-\frac{a dl}{\cos \alpha}}$ jedenfalls zwischen $1 - a dl$ und 0 gelegen, der Wert des Integrals also zwischen δ und 0. Wenn also der Gesamtwert des Integrals für $\alpha = 0$ bis $\alpha = \pi/2$ gleich 1 gesetzt wird, so ist der Fehler von der Größenordnung δ oder dl und daher gegen 1 zu vernachlässigen.

Die Emission einer sehr dünnen ebenen Schicht von endlichem Extinktionskoeffizienten ist also demnach gleich

$$\underline{S \cdot 2\pi \cdot f \cdot a dl},$$

also proportional der *doppelten* Dicke.

Für eine schwarze Ebene ist die Emission nach obigem gleich $2\pi \cdot S \cdot f \cdot \sin \alpha \cos \alpha d\alpha$ und für senkrechte Emission also gleich

$$S \cdot f \cdot d\omega = \underline{\sigma \cdot T^4 \cdot f \cdot d\omega},$$

wo $d\omega$ den körperlichen Winkel bedeutet. Hierin hat σ nach den Versuchen von Kurlbaum¹⁾ den Wert $1,28 \cdot 10^{-12}$ in absolutem Maß.

Emission und Absorption der Strahlung einer planparallelen Schicht von der Dicke l_1 durch eine gleich große, parallele andere von der Dicke l_2 .

Seitlich befinde sich eine vollkommen spiegelnde Begrenzung, die senkrecht zu den beiden Ebenen steht und das Zwischenmedium sei zunächst durchsichtig. Die Spiegelbegrenzung senkrecht zu den Flächen bedingt, daß alle von der einen Ebene unter einem bestimmten Winkel ausgehenden

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. p. 759. 1898.

Strahlen unter demselben auf die andere Ebene fallen. Es wird also jedes Glied der Emission der einen Fläche

$$f \cdot S \cdot 2\pi \sin \alpha \cos \alpha d\alpha \cdot \left(1 - e^{-\frac{\alpha l_1}{\cos \alpha}}\right)$$

multipliziert mit

$$\left(1 - e^{-\frac{\alpha l_2}{\cos \alpha}}\right).$$

Auch hier soll wieder von Reflexionen an den Begrenzungsflächen abgesehen werden. Dies gibt

$$2\pi \int \left(1 - e^{-\frac{\alpha l_1}{\cos \alpha}} - e^{-\frac{\alpha l_2}{\cos \alpha}} + e^{-\frac{\alpha (l_1 + l_2)}{\cos \alpha}}\right) \sin \alpha \cos \alpha d\alpha;$$

jedes dieser Integrale hat die Form von (2) auf p. 345 und ist also lösbar.

Sind die beiden Ebenen unendlich dünn, so hat der Ausdruck die Form

$$a^2 dl \cdot dl' \cdot S \cdot f \cdot 2\pi \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} \cdot d\alpha \cdot e^{-\frac{\alpha (dl + dl')}{\cos \alpha}}.$$

Dies Integral hat für unendlich kleine dl und dl' keinen bestimmten Grenzwert, was physikalisch dadurch zu erklären ist, daß die ganz schräg, fast unter $\pi/2$ emittierten Strahlen die anderen an Intensität weit überwiegen und daß dies bei der Absorption nochmals in demselben Maß der Fall ist.

Ist das Zwischenmedium nicht durchsichtig, sondern ebenfalls und geradeso stark absorbierend wie die strahlenden Elemente, so ist die von dem zweiten Elemente absorbierte Strahlung des ersten gleich

$$S \cdot f \cdot 2\pi a^2 dl dl' \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} e^{-\frac{l \alpha}{\cos \alpha}} d\alpha.$$

Hierin ist l der Abstand der beiden Ebenen. Das Integral läßt sich in den bekannten Integrallogarithmus

$$\int_{al}^{\infty} e^{-x} \frac{1}{x} dx$$

transformieren, indem man $1/\cos \alpha = x$ setzt; hierfür gelten dann die von Söldner gegebenen Tafeln. Will man das

Integral zunächst allgemein auflösen, so eignet sich namentlich, wenn al klein ist, noch am besten die Entwicklung von Euler gleich

$$\gamma + \log al - al + \frac{(al)^2}{2 \cdot 2!} + \dots$$

Indes wird auch dies Integral für sehr kleine al unendlich groß, und dies ist die Schwierigkeit bei der Bildung einer Differentialgleichung schon in dem einfachsten Fall der stationären Strahlung in einem langen Zylinder, der von spiegelnden Wänden begrenzt ist. Die Integralbedingung läßt sich leicht angeben; es muß in jedem Element, das ist hier in jeder unendlich dünnen planparallelen Schicht, die ausgestrahlte Menge gleich der absorbierten sein.

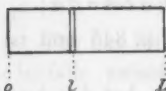


Fig. 2.

Also

$$4\pi \cdot \sigma \cdot f \cdot T^4 \cdot a \, dl = \sigma \cdot f \cdot 2\pi \cdot a^2 \, dl \cdot \int_0^l T^4 \, dl' \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{a(l-l')}{\cos \alpha}} \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} \, d\alpha$$

$$+ \sigma \cdot f \cdot 2\pi \cdot a^2 \, dl \int_l^L T^4 \, dl' \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{a(l'-l)}{\cos \alpha}} \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} \, d\alpha.$$

Emission eines sehr kleinen rechtwinkligen Parallelepipeds.

Im folgenden soll in ähnlicher durchaus strenger Weise durch das Kirchhoffsche und Stefansche Gesetz die Strahlung eines Volumenelementes, eines unendlich kleinen rechtwinkligen Parallelepipeds, berechnet werden. Erst hiedurch ist es dann möglich, die von Fourier¹⁾, Lommel²⁾ und neuerdings von Smoluchowski³⁾ benutzten Betrachtungen *einoandsfrei* anzuwenden, denn wenn man wie diese Autoren es taten, eine Kugel zu Grunde legt, so kann man zwar ohne Beweis die Gleichheit der Strahlung für alle Richtungen annehmen, kann aber keinen Körper aus Elementarkugeln lückenlos zusammensetzen und begeht daher bei Aneinanderreihen derselben stets einen bestimmten Fehler, der von der Größe der Kugeln un-

1) J. Fourier, l. c.

2) E. Lommel, Wied. Ann. 10. p. 449—472. 1880.

3) Smoluchowski de Smolan, l. c.

abhängig ist. Nur deshalb, weil für das Elementarparallelepiped derselbe Satz gilt, der für die Kugel gelten muß, sind die Beweise von Fourier und den späteren Autoren richtig.

Man betrachte ein Parallelepiped mit den Kanten b, c, e und lasse zunächst Strahlung auf die Fläche ce fallen unter allen Winkel bis 45° mit der Normalen. Ich greife die Richtungen heraus, deren Einfallsebene mit b den Winkel β bilden. Von allen in dieser Ebene gelegenen Richtungen

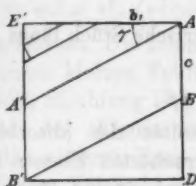


Fig. 3.

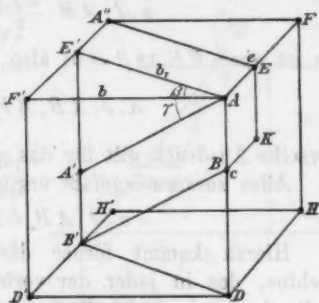


Fig. 4.

werde die betrachtet, welche mit b_1 den Winkel γ bildet. Von den dadurch gegebenen Strahlen haben die zwischen AB eintretenden einen Linearquerschnitt $AB \cos \gamma$ und der Flächenquerschnitt des Bündels, das bei $A E K B$ eintritt, ist also $AB \cos \gamma A E \cos \beta$. Die Weglänge und damit die Absorption ist für alle Strahlen dieser Richtung, die innerhalb von $A E K B$ eintreten, dieselbe und gleich

$$J \cdot \left(1 - e^{-a \frac{b}{\cos \beta \cos \gamma}} \right),$$

wenn J die Intensität des einfallenden Lichtes bedeutet. Ist das Parallelepiped unendlich klein, so ist dieser Ausdruck gleich

$$J \cdot \frac{b}{\cos \beta \cos \gamma} a,$$

demnach wird von den unter dem räumlichen Winkel $d\beta \cdot d\gamma$ auffallenden Strahlen absorbiert $J \cdot AB \cdot AE \cdot b \cdot d\beta \cdot d\gamma$. Hierzu kommt noch eine Anzahl rechteckiger Schnitte paralleler Ebenen mit dem Parallelepiped längs EF und $E'F'$; die Seitenlänge dieser Rechtecke liegt zwischen 0 und b_1 . Der Flächenquerschnitt eines jeden unendlich kleinen Strahlenbündels ist

$AB.de.\cos\beta$, die entsprechende variable Weglänge $e.\operatorname{tg}\beta/\cos\gamma$. Die Intensität des absorbierten Lichtes ist also nach dem obigen

$$J.a.AB \int_0^{EF} e d\epsilon \operatorname{tg}\beta d\beta d\gamma,$$

gleich

$$a.J.AB.\frac{EF^2}{2}.\operatorname{tg}\beta d\beta d\gamma.$$

Es ist aber $EF.\operatorname{tg}\beta = b$; also der Ausdruck gleich

$$a.J.AB.EF.\frac{b}{2} d\gamma d\beta,$$

derselbe Ausdruck gilt für das symmetrische Stück längs EF . Alles zusammengefaßt ergibt sich:

$$(1) \quad a.J.AB.b.e.d\gamma d\beta.$$

Hierzu kommt ferner die Intensität des absorbierten Lichtes, das in jeder der vorher betrachteten Ebenen längs BD ein- und längs $B'D$ austritt, und analog längs $E'A$ und $A'E'$.

Da für das Elementarparallelepiped wieder die Absorption proportional der Länge gesetzt werden kann, so erhält man

$$a.J.b_1.BD.e.d\gamma d\beta.\cos\beta,$$

es ist aber $b_1 = b/\cos\beta$; folglich ist dieser Ausdruck gleich

$$(2) \quad J.a.b.e.BD.d\gamma d\beta.$$

Mit dem vorhergehenden (1) vereint ergibt sich

$$\underline{J.a.b.c.ed\beta d\gamma}$$

für die Absorption der Strahlen der Intensität J , die unter den Winkel (β, γ) auf das Parallelepiped treffen.

Die Emission eines Elementarparallelepipeds ist daher nach dem Kirchhoffschen und Stefanschen Gesetz ebenfalls unabhängig von der Richtung und

$$\sigma.T^4.a.dxdydz.d\beta d\gamma = \sigma.T^4.adxdydz.d\omega.$$

Hierin ist für den körperlichen Winkel, der durch das Produkt $d\beta d\gamma$ gegeben, $d\omega$ gesetzt worden. Die Gesamtemission ist folglich

$$\underline{4\pi.\sigma.T^4adxdydz.}$$

Man könnte $adx \cdot dy \cdot dz$ als die strahlende Masse bezeichnen. Jetzt lassen sich auch streng die Betrachtungen von Fourier über die Emission einer Ebene anwenden.

Man betrachtet zunächst alle aus einem unendlich kleinen Flächenstück df unter dem Winkel α austretenden in dem körperlichen Winkel $d\alpha$ enthaltenen Strahlen. In der Tiefe r von der Oberfläche ist auf der Länge dr von dem Winkel $d\alpha$ ein Volumen von der Größe

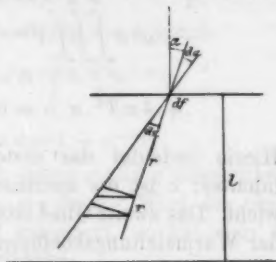


Fig. 5.

$2\pi \sin \alpha d\alpha \cdot r^2 \cdot dr \cdot \cos \alpha \cdot df$ eingeschlossen. Die Intensität der von diesem kleinen Volumen ausgehenden Strahlung ist gleich der Anzahl der Elementarparallelepipede mal deren Emission, also gleich dem Volumen multipliziert mit $\sigma T^4 a$

$$a \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot r^2 \cdot dr \cos \alpha \cdot 2\pi \sin \alpha d\alpha df.$$

Hiervon gelangt an die Oberfläche

$$a \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot 2\pi \sin \alpha \cos \alpha d\alpha \cdot r^2 \cdot dr \cdot \frac{1}{r^2} e^{-a r}.$$

Über die Gesamtdicke integriert von $r=0$ bis $r=b/\cos \alpha$ ergibt dies:

$$\sigma T^4 2\pi \sin \alpha \cos \alpha \cdot df \left(1 - e^{-\frac{a l}{\cos \alpha}}\right) d\alpha,$$

das ist also genau der auf andere Art abgeleitete Ausdruck (p. 344).

Es ist jetzt leicht möglich den Integralausdruck für den Wärmevergang in einem Elementarparallelepiped aufzustellen. Die Gesamtemission des Elementarparallelepipeds ist gleich

$$4\pi \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot a \cdot dx dy dz,$$

die Koordinaten desselben seien x, y, z . Von der aus einem anderen Elementarparallelepiped mit den Koordinaten $x' y' z'$ ausgehenden Strahlung wird in dem ursprünglichen Volumenelement absorbiert

$$a^2 dx dy dz dx' dy' dz' \cdot \sigma \cdot T^4 \frac{e^{-a \sqrt{(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2}}}{(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2}$$

und der allgemeine streng gültige Ausdruck für den Wärmevergang im Punkte xyz lautet dann:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - a^2 \sigma \iiint_{x' y' z' = -\infty}^{x' y' z' = +\infty} T' \cdot \frac{e^{-a \sqrt{(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2}}}{(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2} dx' dy' dz' + 4\pi T^4 \cdot a \cdot \sigma = 0.$$

Hierin bedeutet das erste Glied die Änderung des Wärmeinhaltes; c ist die spezifische Wärme, ρ ist das spezifische Gewicht. Das zweite Glied ist durch die Wärmeleitung bedingt, k ist der Wärmeleitungskoeffizient, das dritte ist die durch Strahlung zugeführte Wärme, das vierte die ausgestrahlte Wärmemenge.

Strahlung einer absorbierenden Vollkugel unter dem körperlichen Winkel $d\omega$.

Die Strahlung einer Kugel ist aus Symmetriegründen für alle Richtungen dieselbe und demnach proportional dem körperlichen

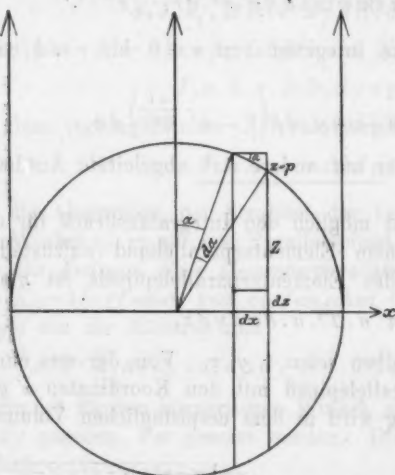


Fig. 6.

Winkel $d\omega$ des ausgesandten Strahlenkegels. Um ihren absoluten Betrag zu finden, betrachtet man erst die eine obere Hälfte. Für das unendlich kleine Parallelepiped mit den Kanten dz , dx und der dazu senkrechten $d\rho$ ist die Strahlung nach p. 350 gleich

$$a \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot dz \cdot dx \cdot d\rho \cdot d\omega$$

und für den ganzen Zylinderring, der durch den Winkel

α und durch x bestimmt ist, $a \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot dx \cdot d\alpha \cdot x \cdot d\omega$. Dies muß mit z^2 multipliziert werden, da der räumliche Winkel $d\omega$ ein um so größeres Volumen umfaßt, je größer z ist. Hiervon gelangt an die Kugeloberfläche

$$a \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot dx \cdot d\alpha \cdot 2\pi r \sin \alpha \cdot d\omega \cdot e^{-a z} \cdot \frac{x^2}{2}$$

und dies ist zu integrieren von $z=0$ bis $z=\rho$ gleich

$$a \sigma \cdot T^4 \cdot dx \cdot 2\pi r \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot d\omega \cdot \left[-\frac{1}{a} e^{-a z} \right]_{z=0}^{z=\rho}$$

gleich

$$(1) \quad \sigma \cdot T^4 \cdot dx \cdot 2\pi r \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot d\omega (1 - e^{-a \rho}).$$

Die Basis des Ringes dx läßt sich durch r und α ausdrücken; sie ist gleich $r \cdot d\alpha \cos \alpha$, ebenso $\rho = r \cos \alpha$. Wird der obige Ausdruck von $\alpha=0$ bis $\alpha=\pi/2$ integriert, so hat man die ganze Strahlung der oberen Kugelhälfte:

$$\sigma \cdot T^4 \cdot 2\pi d\omega \left[\int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi/2} r \cos \alpha \cdot e^{-a r \cos \alpha} \cdot r \sin \alpha \cdot d\alpha \right. \\ \left. - r^2 \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi/2} \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \right].$$

Setzt man $-a r \cos \alpha = x$, so ist dieser Ausdruck gleich

$$\sigma \cdot T^4 \cdot 2\pi \left[\frac{1}{a^2} \cdot d\omega \int_{x=-ar}^{x=0} x e^x dx - d\omega \cdot r^2 \int_{x=1}^{x=0} x dx \right],$$

gleich

$$2\pi \sigma \cdot T^4 d\omega \left[\frac{1}{a^2} (-1 + (1+ar)e^{-ar}) + \frac{r^2}{2} \right].$$

Für die untere Kugelhälfte ist der Ausdruck (1) analog:

$$\sigma T^4 \cdot dx \cdot 2\pi r \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot d\omega (e^{-ar} - e^{-a(r+\rho)}),$$

gleich

$$\sigma T^4 \cdot dx \cdot 2\pi r e^{-ar} \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot d\omega (1 - e^{-a \rho})$$

und die gesamte Strahlung

$$2\pi \sigma \cdot T^4 \cdot d\omega \cdot e^{-ar} \cdot \left[\frac{1}{a^2} (-1 + (1+ar)e^{-ar}) + \frac{r^2}{2} \right].$$

Die Gesamtstrahlung der Kugel nach einer Richtung $d\omega$

$$2\pi \sigma T^4 \cdot d\omega \left[\frac{1}{a^2} (e^{-ar}(1+ar) - 1) + \frac{r^2}{2} \right] [1 + e^{-ar}] = K \cdot d\omega.$$

Für eine sehr kleine Kugel müßte sich dieser Ausdruck so spezialisieren, daß die Strahlung gleich

$$\sigma \cdot T^4 \cdot a \cdot \frac{4\pi r^3}{8}$$

ist, proportional der Absorption und dem Volumen, und dies findet auch statt; denn der erste Ausdruck in eckigen Klammern läßt sich dann schreiben

$$\left[\frac{1}{a^3} \left\{ \left(1 - ar + \frac{a^2 r^2}{2} + \frac{a^3 r^3}{2 \cdot 3} + \dots \right) (1 + ar) - 1 \right\} + \frac{r^2}{2} \right],$$

dies ist gleich:

$$\frac{1}{a^3} \left(\frac{a^3 r^3}{2} - \frac{a^3 r^3}{6} \right) = \frac{2ar^3}{3}$$

mit Vernachlässigung der höheren Glieder. Der zweite Ausdruck $[1 + e^{-ar}] = 2$ mit Vernachlässigung der höheren Glieder, also der ganze gleich

$$\frac{4\pi}{3} a \cdot r^3 \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot 1)$$

Ist a unendlich groß, die Kugel eine schwarze Fläche, so ist der Ausdruck gleich $\pi r^2 \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot d\omega$ in Übereinstimmung mit dem bekannten Theorem von Lambert.

Wie man sieht, ist der Ausdruck für die Strahlung einer endlichen Vollkugel von endlichem Absorptionsvermögen durchaus kein einfacher, der etwa dem Potential einer Vollkugel zu vergleichen wäre. Man sieht schon hieraus, daß die Differentialgleichung für den Strahlungsvorgang jedenfalls nicht die einfache Form wie etwa die Laplace-Poissonsche Beziehung oder die Fouriersche Gleichung für die Wärmeleitung haben kann.

Da die Strahlung einer Kugel nach allen Richtungen gleich, die Gesamtstrahlung, die auf eine die Kugel umgebende geschlossene Fläche fallen würde, gleich $4\pi K$ ist, so ist die von der Kugel auf eine kleine Fläche df in der Entfernung R

1) Dieser Ausdruck $(4\pi/3)r^3 \cdot C$ ist identisch mit einem von Laplace unter vereinfachenden Bedingungen aus analogen Voraussetzungen für ein abgeändertes Attraktionsgesetz abgeleiteten Ausdruck (Mécanique céleste, Tome V. Livre XVI. Chap. IV).

fallende Strahlung gleich $df/R^2 \cdot K$, wo K die Abkürzung für den Ausdruck auf p. 353 ist.

Für die Strahlung einer Kugel, die in einem unendlich kleinen Parallelepipet $dx dy dz$ mit dem Absorptionsvermögen a' im Abstand R absorbiert wird, hat man danach:

$$K \cdot \frac{dx dy dz \cdot a'}{R^2}$$

Strahlung einer absorbierenden Hohlkugel auf einen inneren Punkt.

Befindet sich der Punkt oder das unendlich kleine Parallelepipet $dx dy dz$ mit dem Absorptionsvermögen a' im Mittelpunkt, so ist die von ihm absorbierte Strahlung der Hohlkugel von der Dicke $r_2 - r_1$ gleich

$$\sigma \cdot T^4 \cdot 4\pi \cdot (1 - e^{-a(r_2 - r_1)}) \cdot a' \cdot dx dy dz$$

nach dem Kirchhoffschen Satz; denn denkt man sich die absorbierende Hohlkugel außen von einer schwarzen Kugelfläche begrenzt, so ist die Strahlung dieser, welche auf den kleinen Körper im Mittelpunkt fällt,

$$\sigma \cdot T^4 \cdot \frac{4\pi \cdot r_2^2}{r_1^2} \cdot dx dy dz \cdot a' (1 - e^{-a(r_2 - r_1)}).$$

(Eingegangen 19. Mai 1903.)

5. Über die Anwendung der mechanischen Prinzipie auf reibende Bewegungen

(mit einem Anhang über den „Energieumsatz in der Mechanik“);

von Zemplén Győző.¹⁾

Die allgemeinen Prinzipie der Mechanik werden meistens unter der beschränkenden Annahme zur Beschreibung mechanischer Erscheinungen angewandt, daß die Bedingungen des Systems nur dessen Koordinaten und die Zeit, nicht aber die nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der ersteren enthalten. In dem folgenden versuche ich zu zeigen, wie man durch geeignete Einführung dieser Differentialquotienten in die Bedingungsgleichungen zu einer Theorie der Reibung gelangt, welche als konsequenter Weiterbau der Mechanik der Systeme mit reibungslosen Verbindungen angesehen werden kann.

Zur Beschreibung der mechanischen Erscheinungen bedienen wir uns in erster Reihe der sogenannten *freien* Kräfte, deren Definition durch Newtons Axiomen gegeben wird, zu welchen als eine charakteristische Eigenschaft der freien Kräfte ihre *Unabhängigkeit* voneinander (das Prinzip des Parallelogramms) hinzugefügt werden kann. Reichen die eingeführten freien Kräfte zur Beschreibung der Bewegung eines Systems aus, so nennen wir das System ein *freies* System, und seine Bewegung wird durch folgende Differentialgleichungen dargestellt:

$$(1) \quad m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} - X_i = 0, \quad m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} - Y_i = 0, \quad m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} - Z_i = 0, \\ (i = 1, 2, \dots, n),$$

wo m_i die Masse des i^{ten} Massenpunktes, x_i, y_i, z_i seine Koordinaten zur Zeit t , X_i, Y_i, Z_i (gegebene Funktionen der Ko-

1) Mitgeteilt der mathematisch-physikalischen Gesellschaft zu Budapest in der Sitzung vom 19. März 1903, in ungarischer Sprache im *Mathematikai és Fizikai Lapok* 12. p. 128—135, 162—187. 1903 erschienen.

ordinaten und der Zeit) die Komponenten der auf den Massenpunkt m_i einwirkenden freien Kräfte bedeuten; n ist die Anzahl der Massenpunkte des Systems.

Oft gelingt es aber nicht, die Bewegung durch Einführung freier Kräfte allein zu beschreiben; man sieht nämlich, daß die Bewegung des Systems außer den eingeführten freien Kräften auch durch gewisse sogenannte *Verbindungen* beeinflußt wird, welche sich aus der Beobachtung der Bewegung ergeben. Um die Differentialgleichungen der Bewegung aufzustellen, werden gewöhnlich bezüglich der Abweichung der tatsächlichen Bewegung von derjenigen, welche sich abspielen würde, falls die Verbindungen nicht vorhanden wären, neue Hypothesen, neue *Prinzipie* in die Mechanik eingeführt.

Die bis jetzt in der Mechanik gebräuchlichen Prinzipie lassen sich ihrer analytischen Ausdrucksform entsprechend in zwei Gruppen einteilen:

I. Gruppe.

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} D = \sum_{i=1}^n \{ (m_i x_i'' - X_i) \delta x_i + (m_i y_i'' - Y_i) \delta y_i \\ + (m_i z_i'' - Z_i) \delta z_i \} = 0 \end{aligned} \right.$$

bei allen Werten der Variationen δx_i , δy_i , δz_i , welche den Bedingungen des Systems entsprechen, bei allen sogenannten *virtuellen* Verschiebungen.

II. Gruppe.

$$(II) \quad \left\{ \begin{aligned} G = \sum_{i=1}^n \{ (m_i x_i'' - X_i) \delta x_i'' + (m_i y_i'' - Y_i) \delta y_i'' \\ + (m_i z_i'' - Z_i) \delta z_i'' \} = 0 \end{aligned} \right.$$

bei allen Werten der Variationen $\delta x_i''$, $\delta y_i''$, $\delta z_i''$, welche den Bedingungen des Systems entsprechen.

Zur ersten Gruppe gehört das d'Alembertsche und das Hamiltonsche Prinzip, zur zweiten das Gauss'sche Prinzip.

Gewöhnlich werden diese Prinzipie in einer anderen analytischen Form aufgeschrieben, indem man neben dem Gleichheitszeichen in den Relationen (I) und (II) auch ein Ungleichheitszeichen gestattet. Diese Form der Prinzipie ist aber mit der hier angegebenen wesentlich identisch.

Die Relationen, welche die *Verbindungen* des Systems ausdrücken, können nämlich entweder Gleichungen oder Ungleichungen

und Ungleichungen sein. Sind lauter Gleichungen vorhanden, so kann offenbar auch im Ausdrucke der Prinzipie nur das Gleichheitszeichen gelten. Sind aber Relationen etwa der Form

$$\Phi \leq 0$$

vorhanden, so kann bekanntlich¹⁾ die Bewegung in solche Abschnitte eingeteilt werden, innerhalb welchen entweder nur die Relation

$$\Phi = 0$$

berücksichtigt werden muß, oder die durch

$$\Phi \leq 0$$

ausgedrückte Verbindung überhaupt nicht in Betracht kommt. Es können daher die durch Gleichungen und Ungleichungen ausgedrückten Bedingungen immer auf Gleichungen zurückgeführt werden, dann aber ist die analytische Form der Prinzipie

$$D = 0, \quad G = 0.$$

Wollen wir die Prinzipie zur Beschreibung *reibender* Bewegungen verwenden, so werden zu den vorhandenen Verbindungen des Systems andere Bedingungen über die Abweichung der tatsächlichen Bewegung von der reibungslosen treten, welche aber *nur* durch Gleichungen ausgedrückt werden können, sonst ist die Reibung nur *qualitativ*, nicht aber *quantitativ* bestimmt und man erhält keine eindeutige Beschreibung der Bewegung. Es treten also wiederum einige *Gleichungen* zu den bereits vorhandenen Bedingungsgleichungen, so daß die Prinzipie nur in der Form

$$D = 0, \quad G = 0$$

benutzt werden können.

Es ist klar, daß die Gruppe I zur Beschreibung reibender Bewegungen nicht angewendet werden kann, denn falls lauter *feste* (von der Zeit unabhängige) Verbindungen vorhanden sind, kommen unter den virtuellen Verschiebungen auch die während eines Zeitelementes *tatsächlich stattfindenden Verrückungen*

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über die Prinzipie der Mechanik, I. Teil, § 74. p. 237. 1897.

des Systems vor und die Gleichung (I) geht in die Gleichung der lebendigen Kraft über, welche aber bei reibenden Bewegungen selbstverständlich ihre Gültigkeit verliert.

Deshalb habe ich versucht, auf Grund des Gauss'schen Prinzipes die Bewegung reibender Systeme zu beschreiben, was in dem folgenden gezeigt werden soll.

Falls in den Bedingungsgleichungen auch die nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der Koordinaten vorkommen, wird es sehr bequem sein, die im Wesen zuerst von C. Neumann¹⁾ benutzte Methode, welche sich auch zur allgemeinen Untersuchung des Ostwald'schen Maximumprinzipes nützlich erwies²⁾, auch hier anzuwenden. Die Methode besteht darin, daß man die Bewegung zuerst für einen kleinen, jedoch endlichen Zeitraum τ mit gewisser Annäherung beschreibt und im Endresultat zur Grenze $\lim \tau = 0$ übergeht. Die Methode hat den Vorteil, daß sowohl die Änderung der Koordinaten während der Zeit τ als auch die Beschleunigung der Massenpunkte zu Anfang des Zeitraumes τ durch die Geschwindigkeiten des Punktes zu Anfang und zu Ende des Zeitraumes τ angenähert ausgedrückt werden können und bei der Variation sämtlicher Ausdrücke nur die Geschwindigkeiten zu Ende des Zeitraumes τ variiert werden müssen.

Es seien nämlich die Koordinaten eines Punktes zur Zeit t mit x_i, y_i, z_i , zur Zeit $t + \tau$ mit $\bar{x}_i, \bar{y}_i, \bar{z}_i$, ebenso die Geschwindigkeitskomponenten mit u_i, v_i, w_i bez. $\bar{u}_i, \bar{v}_i, \bar{w}_i$, dann ist mit gewisser Annäherung:

$$(1) \quad \bar{x}_i - x_i = \frac{\tau}{2}(u_i + \bar{u}_i) \text{ etc.}$$

und

$$(2) \quad x_i'' = \frac{\bar{u}_i - u_i}{\tau} \text{ etc.}$$

Diese Gleichungen werden streng gültig, falls man beiderseits den Grenzübergang $\lim \tau = 0$ ausführt.

1) C. Neumann, Leipz. Ber. p. 184. 1892.

2) G. Zemplén, Ann. d. Phys. 10. p. 419. 1903.

Den Ausdruck des Zwanges findet man, wie folgt:

Wäre das System frei, dann wären z. B. die Koordinaten des i^{ten} Massenpunktes zur Zeit $t + \tau$ ξ_i , η_i , ζ_i , und angenähert

$$\xi_i - x_i = u_i \tau + \frac{X_i}{m_i} \frac{\tau^2}{2}, \quad \eta_i - y_i = v_i \tau + \frac{Y_i}{m_i} \frac{\tau^2}{2},$$

$$\zeta_i - z_i = w_i \tau + \frac{Z_i}{m_i} \frac{\tau^2}{2},$$

daher mit Rücksicht auf (1)

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_\tau &= \sum_{i=1}^n m_i \{ (\bar{x}_i - \xi_i)^2 + (\bar{y}_i - \eta_i)^2 + (\bar{z}_i - \zeta_i)^2 \} \\ &= \sum_{i=1}^n m_i \{ (\bar{x}_i - x_i - (\xi_i - x_i))^2 + \dots \} \\ &= \frac{\tau^4}{4} \sum_{i=1}^n \left\{ m_i \left[\frac{\bar{u}_i - u_i}{\tau} - \frac{X_i}{m_i} \right]^2 + \left[\frac{\bar{v}_i - v_i}{\tau} - \frac{Y_i}{m_i} \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\bar{w}_i - w_i}{\tau} - \frac{Z_i}{m_i} \right]^2 \right\}. \end{aligned}$$

\mathcal{B}_τ ist hier angenähert der während der Zeit τ ausgeübte Zwang der Verbindungen. Das Gauss'sche Prinzip sagt nun folgendes:

Es seien in einem Augenblicke t die Koordinaten und Geschwindigkeiten des Systems gegeben, dann sind die Geschwindigkeitskomponenten am Ende des kleinen Zeitraumes τ (zur Zeit $t + \tau$) durch die gegebenen freien Kräfte und Verbindungen so bestimmt, daß der Ausdruck \mathcal{B}_τ bei der tatsächlichen Bewegung kleiner ist als bei einer beliebigen anderen während desselben Zeitraumes τ mit denselben Anfangsbedingungen sich den Verbindungen entsprechend abspielenden Bewegung.

Der Ausdruck \mathcal{B}_τ ist daher bei konstantem x_i , y_i , z_i , u_i , v_i , w_i , t und τ zu variieren und seine Variation muß bei allen Werten von δa_i , δb_i , δw_i verschwinden, welche den Variationen der Bedingungsgleichungen genügen, es muß daher bei all diesen Werten der δa_i etc. sein

$$(3) \quad \left\{ \delta \mathcal{B}_\tau = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(m_i \frac{\bar{u}_i - u_i}{\tau} - X_i \right) \delta a_i + \left(m_i \frac{\bar{v}_i - v_i}{\tau} - Y_i \right) \delta b_i \right. \right. \\ \left. \left. + \left(m_i \frac{\bar{w}_i - w_i}{\tau} - Z_i \right) \delta w_i \right\} = 0. \right.$$

Man sieht sofort, daß, wenn man mit τ die Gleichung (3) dividiert und den Grenzübergang $\tau = 0$ ausführt, die Gleichung (3) in die Gleichung (II) übergeht; es ist nämlich

$$\lim_{\tau=0} \frac{\delta \bar{u}_i}{\tau} = \lim_{\tau=0} \delta \frac{\bar{u}_i - u_i}{\tau} = \delta x_i'' \text{ etc.}$$

Wir wollen aber den Grenzübergang nur dann ausführen, als wir schon die Bedingungsgleichungen berücksichtigt und die Differentialgleichungen der Bewegung in erster Annäherung aufgestellt haben.

Wir teilen die Bedingungsgleichungen in zwei Gruppen: zur ersten Gruppe sollen die sogenannten *reibungslosen* Verbindungen gehören, zur zweiten die Reibungsbedingungen.

Die erste Gruppe sei daher:

$$(4) \quad \varphi_k(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots, t) = 0 \\ (k = 1, 2, \dots, r; \quad i = 1, 2, \dots, n),$$

wo die Funktionen φ_k die nach der Zeit genommenen Ableitungen der Koordinaten nicht enthalten.

Die Gleichungen (4) müssen auch zur Zeit $t + \tau$ bestehen, daher angenähert

$$\varphi_k(\dots, \bar{x}_i, \bar{y}_i, \bar{z}_i, \dots, t + \tau) = \varphi_k(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots, t) \\ + \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right)_t (\bar{x}_i - x) + \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial y_i} \right)_t (\bar{y}_i - y) + \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial z_i} \right)_t (\bar{z}_i - z) \right\} \\ + \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} \right)_t \tau = (\varphi_k)_t + \frac{\tau}{2} \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right)_t (v_i + \bar{u}_i) + \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial y_i} \right)_t (v_i + \bar{v}_i) \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial z_i} \right)_t (w_i + \bar{w}_i) \right\} + \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} \right)_t \tau = 0.$$

Die Variationen der $\bar{u}_i, \bar{v}_i, \bar{w}_i$ müssen daher folgenden Gleichungen Genüge leisten:

$$(5) \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \delta \bar{u}_i + \frac{\partial \varphi_k}{\partial y_i} \delta \bar{v}_i + \frac{\partial \varphi_k}{\partial z_i} \delta \bar{w}_i \right) = 0 \\ (k = 1, 2, \dots, r).$$

Wären nur die Bedingungen (4) vorhanden, so wären daher aus (3) und (5) die Differentialgleichungen der Bewegung:

$$m_i \frac{\bar{u}_i - u_i}{\tau} - X_i - \sum_{k=1}^r \bar{\lambda}_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} = 0 \text{ etc.} \\ (i = 1, 2, \dots, n)$$

und nach dem Grenzübergang $\tau = 0$:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_i x_i'' - X_i - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} = 0, \\ m_i y_i'' - Y_i - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial y_i} = 0, \\ m_i z_i'' - Z_i - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial z_i} = 0, \\ \varphi_k = 0 \\ (i = 1, 2, \dots, n; \quad k = 1, 2, \dots, r), \end{array} \right.$$

wo $\lim_{\tau=0} \bar{\lambda}_k = \lambda_k$ gesetzt wurde.

Die tatsächliche Bewegung geschieht aber erfahrungsgemäß nicht diesem Gleichungssystem entsprechend, die Größe der Geschwindigkeit der Massenpunkte ist nämlich am Ende eines jeden kleinen Zeitraumes τ *kleiner* als bei einer Bewegung, welche sich mit denselben Anfangsbedingungen dem System (6) entsprechend während des Zeitraumes τ abspielen würde.

Um zu den Differentialgleichungen der Bewegung zu gelangen, werden wir voraussetzen, daß *die der Reibung zugeschriebene Abweichung der tatsächlichen Bewegung von der durch das System (6) bestimmten auch dem Gaußschen Prinzip des kleinsten Zwanges entspricht.*

Es seien wiederum gegeben die Koordinaten und Geschwindigkeiten des Systems zur Zeit t , u_i , v_i , w_i , die Werte der Geschwindigkeitskomponenten zur Zeit $t + \tau$, falls die Bewegung nach dem System (6) erfolgen würde, \bar{U}_i , \bar{V}_i , \bar{W}_i , die tatsächlichen Geschwindigkeiten des Systems zur Zeit $t + \tau$. Wir fragen nun, welchen Bedingungen müssen die \bar{U}_i , \bar{V}_i , \bar{W}_i Genüge leisten, damit der aus der Abweichung von der reibungslosen Bewegung (6) resultierende Zwang bei der tatsächlichen Bewegung kleiner sei als bei irgend einer in derselben Zeit τ mit denselben Anfangsbedingungen den Bedingungsgleichungen (4) und den Reibungsbedingungen entsprechend sich abspielenden Bewegung?

Den Ausdruck dieses Zwanges Z , berechnen wir auch zuerst angenähert.

Es sollen mit $\bar{x}_i, \bar{y}_i, \bar{z}_i$ die Koordinaten jener Punkte bezeichnet werden, in welchen das System sich zur Zeit $t + \tau$ befinden würde, falls die Bewegung dem System (6) entsprechend erfolge, mit $\bar{\bar{x}}_i, \bar{\bar{y}}_i, \bar{\bar{z}}_i$ die Koordinaten bei der tatsächlichen Bewegung zur Zeit $t + \tau$, dann ist der Zwang:

$$Z_\tau = \sum_{i=1}^n m_i \{ (\bar{\bar{x}}_i - \bar{x}_i)^2 + (\bar{\bar{y}}_i - \bar{y}_i)^2 + (\bar{\bar{z}}_i - \bar{z}_i)^2 \},$$

es ist aber angenähert:

$$\bar{\bar{x}}_i - \bar{x}_i = \frac{\tau}{2} (u_i + \bar{U}_i),$$

und aus den Gleichungen (6) ebenfalls angenähert:

$$\bar{x}_i - x_i = u_i \tau + \frac{\tau^2}{2 m_i} \left(X_i + \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right),$$

daher

$$Z_\tau = \frac{\tau^4}{4} \sum_{i=1}^n \left\{ \left(m_i \frac{\bar{U}_i - u_i}{\tau} - X_i - L_i \right)^2 + \left(m_i \frac{\bar{V}_i - v_i}{\tau} - Y_i - M_i \right)^2 + \left(m_i \frac{\bar{W}_i - w_i}{\tau} - Z_i - N_i \right)^2 \right\},$$

wo zur Abkürzung:

$$L_i = \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}, \quad M_i = \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial y_i}, \quad N_i = \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial z_i}.$$

Z_τ soll bei konstantem $x_i, y_i, z_i, u_i, v_i, w_i, t, \tau$ ein Minimum werden, es muß daher die Gleichung:

$$(7) \quad \begin{cases} \delta Z'_\tau = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(m_i \frac{\bar{U}_i - u_i}{\tau} - X_i - L_i \right) \delta \bar{U}_i \right. \\ \quad + \left(m_i \frac{\bar{V}_i - v_i}{\tau} - Y_i - M_i \right) \delta \bar{V}_i \\ \quad \left. + \left(m_i \frac{\bar{W}_i - w_i}{\tau} - Z_i - N_i \right) \delta \bar{W}_i \right\} = 0 \end{cases}$$

bei allen Werten der Variationen $\delta \bar{U}_i, \delta \bar{V}_i, \delta \bar{W}_i$ bestehen, welche den Variationen der Bedingungsgleichungen Genüge leisten.

Die erste Gruppe der Bedingungsgleichungen liefert wieder:

$$(5') \quad \delta F_k = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \delta \bar{U}_i + \frac{\partial \varphi_k}{\partial y_i} \delta \bar{V}_i + \frac{\partial \varphi_k}{\partial z_i} \delta \bar{W}_i \right\} = 0$$

$$(k = 1, 2, \dots, n).$$

Es sollen nun die *Reibungsbedingungen* aufgestellt und berücksichtigt werden.

Erfahrungsgemäß ist die Größe der Geschwindigkeit zur Zeit $t + \tau$ immer *kleiner* als bei einer Bewegung, welche, mit denselben Anfangsbedingungen zur Zeit t , laut System (4) in demselben Zeitraum τ erfolgen würde. Der entstehende Verlust an Geschwindigkeit wird einer allgemeinen Ursache, der sogenannten *Reibung und Widerstand des Mediums* zugeschrieben. Bewegt sich ein Punkt auf einer vorgeschriebenen Fläche oder Kurve, so bezieht sich dieser Verlust erfahrungsgemäß nur auf die zur Fläche oder Kurve *relative* Geschwindigkeit des Punktes. Bezeichnen wir also mit $\bar{a}_i, \bar{\beta}_i, \bar{\gamma}_i$ die Geschwindigkeitskomponenten der Fläche oder Kurve im Augenblick $t + \tau$ in ihrem Punkte $\bar{x}_i, \bar{y}_i, \bar{z}_i$ und zu derselben Zeit in ihrem Punkte $\bar{\xi}_i, \bar{H}_i, \bar{Z}_i$ mit $\bar{A}_i, \bar{B}_i, \bar{I}_i$, dann können wir für jeden Punkt des Systems eine Reibungsbedingung der Form aufstellen:

$$(8) \quad \begin{cases} (\bar{a}_i - \bar{\alpha}_i)^2 + (\bar{v}_i - \bar{\beta}_i)^2 + (\bar{w}_i - \bar{\gamma}_i)^2 \\ - (\bar{U}_i - \bar{A}_i)^2 - (\bar{V}_i - \bar{B}_i)^2 - (\bar{W}_i - \bar{I}_i)^2 = \psi_i \\ (i = 1, 2, \dots, n), \end{cases}$$

wo ψ_i eine immer positive Funktion der Koordinaten x_i, y_i, z_i der Zeit t , des Zeitraumes τ und der Geschwindigkeitskomponenten u_i, v_i, w_i und $\bar{U}_i, \bar{V}_i, \bar{W}_i$, eventuell irgend anderer Parameter (Koordinaten eines anderen Punktes, Temperatur des Systems etc.) ist.

Die Funktion ψ_i muß auf Grund der Erfahrung so bestimmt werden, daß die tatsächlichen Bewegungen durch die mit Rücksicht auf die Bedingungen (8) aufgestellten Differentialgleichungen befriedigend beschrieben werden können, die Zahl der in derselben enthaltenen Variablen kann aber mit Rücksicht darauf, daß τ ein kleiner Zeitraum ist, bedeutend vermindert werden. Es ist nämlich angenähert:

$$\psi_i(x_i, y_i, z_i, u_i, \bar{U}_i, v_i, \bar{V}_i, w_i, \bar{W}_i, \tau, t) = (\psi_i)_{\tau=0} + \left[\frac{d\psi_i}{d\tau} \right]_{\tau=0} \tau.$$

Es ist aber $(\Psi)_{t=0}$ der Verlust an Geschwindigkeit während des Zeitraumes $\tau = 0$ auch Null, und $[d\Psi/dt]_{t=0}$ erhält nunmehr bloß die Variablen x, y, z, u, v, w, t .

Die Reibungsbedingung für einen Punkt lautet daher:

$$(9) \quad \begin{cases} R_i = (\bar{u}_i - \bar{\alpha}_i)^2 + (\bar{v}_i - \bar{\beta}_i)^2 + (\bar{w}_i - \bar{\gamma}_i)^2 \\ \quad - (\bar{U}_i - \bar{A}_i)^2 - (\bar{V}_i - \bar{B}_i)^2 - (\bar{W}_i - \bar{F}_i)^2 \\ \quad - \Phi_i(x, y, z, u, v, w, t) \tau, \end{cases}$$

wo Φ_i abermals eine bei sämtlichen Werten ihrer Variablen positive Funktion bedeutet, und aus (4) angenähert:

$$(10) \quad \begin{cases} \bar{u}_i = u_i + \frac{1}{m_i}(X_i + L_i)\tau, \\ \bar{v}_i = v_i + \frac{1}{m_i}(Y_i + L_i)\tau, \\ \bar{w}_i = w_i + \frac{1}{m_i}(Z_i + L_i)\tau. \end{cases}$$

Man erhält ebenfalls angenähert, wenn die Geschwindigkeitskomponenten der vorgeschriebenen Fläche oder Kurve im Punkte x, y, z zur Zeit t mit α, β, γ bezeichnet werden:

$$\bar{A}_i = \alpha_i + \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_i}(\bar{x}_i - x_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial y_i}(\bar{y}_i - y_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial z_i}(\bar{z}_i - z_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \tau,$$

$$\bar{u}_i = \alpha_i + \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_i}(\bar{x}_i - x_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial y_i}(\bar{y}_i - y_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial z_i}(\bar{z}_i - z_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \tau,$$

also:

$$(11) \quad \begin{cases} \bar{A}_i = \alpha_i + \left[\frac{\partial \alpha_i}{\partial x_i}(u_i + \bar{U}_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial y_i}(v_i + \bar{V}_i) \right. \\ \quad \left. + \frac{\partial \alpha_i}{\partial z_i}(w_i + \bar{W}_i) + 2 \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \right] \frac{\tau}{2}, \end{cases}$$

$$(12) \quad \begin{cases} \bar{\alpha}_i = \alpha_i + \left[\frac{\partial \alpha_i}{\partial x_i}(u_i + \bar{u}_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial y_i}(v_i + \bar{v}_i) \right. \\ \quad \left. + \frac{\partial \alpha_i}{\partial z_i}(w_i + \bar{w}_i) + 2 \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \right] \frac{\tau}{2}, \end{cases}$$

etc.

Bildet man die Variation des Ausdruckes R_i , so muß man dabei die Gleichungen (10), (11) und (12) berücksichtigen, woraus hervorgeht, daß $\bar{u}_i, \bar{v}_i, \bar{w}_i, \bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i, \bar{\gamma}_i$ von $\bar{U}_i, \bar{V}_i, \bar{W}_i$ unabhängig sind, während $\bar{A}_i, \bar{B}_i, \bar{F}_i$ als durch die Gleichungen (1) definierte Funktionen der $\bar{U}_i, \bar{V}_i, \bar{W}_i$ betrachtet werden müssen.

Es ergibt sich also:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta R_i &= \left\{ (\bar{U}_i - \bar{A}_i) \left(1 - \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_i} \frac{\tau}{2} \right) \right. \\ &\quad - \left[(\bar{V}_i - \bar{B}_i) \frac{\partial \beta_i}{\partial x_i} + (\bar{W}_i - \bar{F}_i) \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \right] \frac{\tau}{2} \left. \right\} \delta \bar{U}_i \\ &\quad + \left\{ (\bar{V}_i - \bar{B}_i) \left(1 - \frac{\partial \beta_i}{\partial y_i} \frac{\tau}{2} \right) \right. \\ &\quad - \left[(\bar{U}_i - \bar{A}_i) \frac{\partial \alpha_i}{\partial y_i} + (\bar{W}_i - \bar{F}_i) \frac{\partial \gamma_i}{\partial y_i} \right] \frac{\tau}{2} \left. \right\} \delta \bar{V}_i \\ &\quad + \left\{ (\bar{W}_i - \bar{F}_i) \left(1 - \frac{\partial \gamma_i}{\partial z_i} \frac{\tau}{2} \right) \right. \\ &\quad - \left[(\bar{U}_i - \bar{A}_i) \frac{\partial \alpha_i}{\partial z_i} + (\bar{V}_i - \bar{B}_i) \frac{\partial \beta_i}{\partial z_i} \right] \frac{\tau}{2} \left. \right\} \delta \bar{W}_i = 0 \\ &\quad (i = 1, 2, \dots, n). \end{aligned} \right.$$

Die Bewegungsgleichungen des Systems ergeben sich durch die bekannte Methode der Multiplikatoren aus den Gleichungen:

$$(7) \quad \delta Z'_\tau = 0,$$

$$(5') \quad \delta F_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r),$$

$$(13) \quad \delta R_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

falls diese Gleichungen voneinander unabhängig sind. Es kann aber gezeigt werden, daß dies hier nicht der Fall ist, denn die aus (7) und (13) allein abgeleitete Bewegung befriedigt *identisch* die Gleichungen (5'), der Zwang bei der bloß aus (7) und (13) abgeleiteten Bewegung wird daher kleiner sein als bei irgend einer entsprechenden, das System (13) und (5') befriedigenden Bewegung. Das System (5') kann daher aus der Reihe der Bedingungsgleichungen einfach weggelassen werden.

Um dies zu beweisen, werden wir zuerst die Bewegungsgleichungen aus (7) und (13) allein ableiten.

Es folgt nach dem bekannten Verfahren:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} m_i \frac{\bar{U}_i - u_i}{\tau} - (X_i + L_i) + \mu_i (\bar{U}_i - \bar{A}_i - P_i \tau) &= 0, \\ m_i \frac{\bar{V}_i - v_i}{\tau} - (Y_i + M_i) + \mu_i (\bar{V}_i - \bar{B}_i - Q_i \tau) &= 0, \\ m_i \frac{\bar{W}_i - w_i}{\tau} - (Z_i + N_i) + \mu_i (\bar{W}_i - \bar{F}_i - R_i \tau) &= 0, \end{aligned} \right.$$

wo P_i, Q_i, R_i von τ unabhängige Funktionen sind, so daß

$$\lim_{\tau=0} P_i \tau = \lim_{\tau=0} Q_i \tau = \lim_{\tau=0} R_i \tau = 0.$$

Mit Hülfe der Gleichung (9) kann μ_i aus diesen Gleichungen berechnet werden; man erhält:

$$\begin{aligned} & - \{ (\bar{U}_i - \bar{A}_i - P_i \tau) (\bar{U}_i - \bar{A}_i + u_i - \bar{a}_i) \\ & + (\bar{V}_i - \bar{B}_i - Q_i \tau) (\bar{V}_i - \bar{B}_i + v_i - \bar{\beta}_i) \\ & + (\bar{W}_i - \bar{F}_i - S_i \tau) (\bar{W}_i - \bar{F}_i + w_i - \bar{\gamma}_i) \} \mu_i \\ & = (X_i + L_i)(u_i - \bar{a}_i - \bar{U}_i + \bar{A}_i) \\ & + (Y_i + M_i)(v_i - \bar{\beta}_i - \bar{V}_i + \bar{B}_i) \\ & + (Z_i + N_i)(w_i - \bar{\gamma}_i - \bar{W}_i + \bar{F}_i) \\ & + \frac{m_i}{\tau} \{ \bar{a}_i^2 + \bar{\beta}_i^2 + \bar{\gamma}_i^2 - \bar{A}_i^2 - \bar{B}_i^2 - \bar{F}_i^2 \\ & \quad + u_i(\bar{A}_i - \bar{a}_i) + v_i(\bar{B}_i - \bar{\beta}_i) + w_i(\bar{F}_i - \bar{\gamma}_i) \\ & \quad + \bar{U}_i(\bar{A}_i - \bar{a}_i) + \bar{V}_i(\bar{B}_i - \bar{\beta}_i) + \bar{W}_i(\bar{F}_i - \bar{\gamma}_i) \} \\ & \quad - m_i \Phi_i(x_i, y_i, z_i, u_i, v_i, w_i, t). \end{aligned}$$

Setzt man den daraus sich ergebenden Wert des μ_i in (14) und läßt τ zu Null konvergieren, dann erhält man, wegen

$$\lim_{\tau=0} \bar{U}_i = \lim_{\tau=0} \bar{a}_i = u_i = x_i,$$

$$\lim_{\tau=0} \bar{A}_i = \lim_{\tau=0} \bar{a}_i = \alpha_i,$$

$$\lim_{\tau=0} \frac{\bar{U}_i - v_i}{\tau} = \frac{d u_i}{d t} = x_i'',$$

endlich wegen [(vgl. Gleichung (11) und (12)]

$$\begin{aligned} \lim_{\tau=0} \frac{\bar{A}_i - \bar{a}_i}{\tau} &= \frac{1}{2} \lim \left\{ \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_i} (\bar{U}_i - \bar{a}_i) \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial \alpha_i}{\partial y_i} (\bar{V}_i - \bar{v}_i) + \frac{\partial \alpha_i}{\partial z_i} (\bar{W}_i - \bar{w}_i) \right\} = 0 \text{ etc.} \end{aligned}$$

folgendes System:

$$\begin{cases} m_i x_i'' - X_i - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} + \frac{1}{2} m_i \Phi_i(x_i, y_i, z_i; x_i', y_i', z_i'; t) (x_i' - \alpha_i) = 0, \\ m_i y_i'' - Y_i - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial y_i} + \frac{1}{2} m_i \Phi_i(x_i, y_i, z_i; x_i', y_i', z_i'; t) (y_i' - \beta_i) = 0, \\ m_i z_i'' - Z_i - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial z_i} + \frac{1}{2} m_i \Phi_i(x_i, y_i, z_i; x_i', y_i', z_i'; t) (z_i' - \gamma_i) = 0 \end{cases}$$

($i = 1, 2, \dots, n$).

Diese Gleichungen bilden schon das gesuchte System der Bewegungsgleichungen, falls wir beweisen können, daß die durch (A) bestimmte Bewegung den reibungslosen Bedingungen

$$(4) \quad \varphi_k(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots; t) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

entspricht. Dieser Beweis kann aber sehr einfach geführt werden.

Folgt nämlich aus den Gleichungen (4), daß im Augenblicke t der Massenpunkt m_i gezwungen ist auf etwa m Flächen ($m \leq 3$) zu bleiben, dann muß offenbar die relative Geschwindigkeit des Punktes zur Normale dieser Flächen senkrecht stehen; bezeichnen wir die Richtungskosinus dieser Flächen mit

$$\varrho_m, \sigma_m, \tau_m,$$

dann müssen die Anfangsgeschwindigkeiten u_i, v_i, w_i zur Zeit t den Gleichungen

$$(15) \quad \varrho_m(u_i - \alpha_i) + \sigma_m(v_i - \beta_i) + \tau_m(w_i - \gamma_i) = 0 \quad (m = 1, 2, 3)$$

Genüge leisten.

Nehmen wir an, wir haben u_i, v_i, w_i dieser Forderung entsprechend gewählt und beweisen, daß, falls der weitere Verlauf der Bewegung dem System (A) gemäß erfolgt, die Gleichungen (4) auch in späteren Augenblicken immer befriedigt werden, da die aus dem System (4) entspringenden relativen Beschleunigungen auch senkrecht zu den Flächen stehen, auf welchen der Massenpunkt m_i seine Bewegung ausführen muß. Es ist nämlich

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} & \varrho_m(x_i'' - \alpha_i') + \sigma_m(y_i'' - \beta_i') + \tau_m(z_i'' - \gamma_i') \\ &= \left[\frac{1}{m_i}(X_i + L_i) - \alpha_i' \right] \varrho_m + \left[\frac{1}{m_i}(Y_i + M_i) - \beta_i' \right] \sigma_m \\ & \quad + \left[\frac{1}{m_i}(Z_i + N_i) - \gamma_i' \right] \tau_m \\ & - \frac{\frac{1}{2} \Phi}{(x_i' - \alpha_i')^2 + (y_i' - \beta_i')^2 + (z_i' - \gamma_i')^2} (\varrho_m(x_i' - \alpha_i') + \sigma_m(y_i' - \beta_i') \\ & \quad + \tau_m(z_i' - \gamma_i')) = 0. \end{aligned} \right.$$

$\alpha_i', \beta_i', \gamma_i'$ bedeuten hier die Beschleunigungskomponenten der Fläche oder Kurve (eventuell des Punktes), welchen der Massenpunkt m_i während seiner Bewegung nicht verlassen darf. Obige Gleichung ist aber bei der Voraussetzung (15) immer befriedigt,

denn die relativen Beschleunigungskomponenten der nach dem System (6) vor sich gehenden Bewegung

$$\frac{1}{m_i}(X_i + L_i) - \alpha'_i, \quad \frac{1}{m_i}(Y_i + M_i) - \beta'_i, \quad \frac{1}{m_i}(Z_i + N_i) + \gamma'_i$$

sind eben durch die in denselben vorhandenen λ_k so bestimmt worden, daß die Gleichungen (4) in jedem Augenblicke befriedigt werden sollen, die zwei Teile der linken Seite in Gleichung (1) sind daher jede für sich gleich Null.

Wir haben daher folgendes allgemeine Problem gelöst:

Es sei irgend ein System von materiellen Punkten gegeben, auf welchen gegebene, von den Koordinaten und der Zeit abhängige äußere Kräfte wirken; zwischen den Punkten des Systems sollen gegebene, durch Gleichungen oder Gleichungen und Ungleichungen ausdrückbare Verbindungen bestehen; die Verbindungen können mit Reibung behaftet sein und die ganze Bewegung kann in einem widerstehenden Medium vor sich gehen. Wir fragen nach den Differentialgleichungen der Bewegung, vorausgesetzt, daß die Abweichung von der freien Bewegung dem Gauss'schen Prinzipie des kleinsten Zwanges entsprechend erfolgt. —

Das System (A) liefert die allgemeine Lösung dieses Problems, wo die λ_k so bestimmt werden müssen, daß die Bedingungsgleichungen (4) befriedigt sein sollen.

Das System (A) ist ein allgemeines Schema, aus welchem durch geeignete Wahl der Funktion Φ_i sämtliche bis jetzt empirisch aufgestellte Gleichungen für mit Reibung und Widerstand verbundenen Bewegungen abgeleitet werden können.

Durch Einführung der Reibungsbedingungen (9) sind nämlich zur linken Seite des Systems (6) folgende neue Glieder getreten:

$$-A_i = \frac{\frac{1}{2} m_i \Phi_i}{V_i^2} (x'_i - \alpha_i), \quad -B_i = \frac{\frac{1}{2} m_i \Phi_i}{V_i^2} (y'_i - \beta_i),$$

$$-C_i = \frac{\frac{1}{2} m_i \Phi_i}{V_i^2} (z'_i - \gamma_i),$$

wo zur Abkürzung:

$$V_i^2 = (x'_i - \alpha_i)^2 + (y'_i - \beta_i)^2 + (z'_i - \gamma_i)^2.$$

A_i, B_i, C_i können als Komponenten einer Kraft angesehen werden, welche der relativen Geschwindigkeit des Punktes

immer entgegengesetzt wirkt, daher mit Recht Reibung und Widerstandskraft genannt werden kann.

Bezüglich dieser Kräfte sind von der Erfahrung ausgehend verschiedene Hypothesen aufgestellt worden; diese Hypothesen werden in der vorhandenen Theorie auf die Funktion Φ_i übertragen.

Wird z. B.

$$\Phi_i = k \cdot V_i^2$$

gesetzt, wo k eine Konstante bedeutet, so erhält man aus (A) ein System, welches zur Beschreibung eines mit reibungslosen Verbindungen behafteten Systems in einem widerstehenden Medium ziemlich geeignet ist. Ein spezieller Fall dieses Systems wird z. B. die Differentialgleichung der gedämpften harmonischen Schwingungen sein.

Sind die Verbindungen mit Reibung behaftet, so kann

$$\Phi_i = k_i(L_i^2 + M_i^2 + N_i^2)^{1/2} V_i^2,$$

gesetzt werden, wo k_i eine Konstante, oder auch eine experimentell zu bestimmende Funktion von x_i , y_i , z_i und t sein kann, Φ_i ist also mit der *Druckkraft* proportional und man erhält hieraus die bekannten Differentialgleichungen für die reibende Bewegung auf einer vorgeschriebenen Fläche oder Kurve in der Form, wie sie von Lagrange und Kirchhoff aufgestellt wurden, welche auch zu einer ziemlich befriedigenden Beschreibung der tatsächlichen Erscheinungen führen.

Es ist daher gelungen, auch die mit Reibung und Widerstand behafteten Bewegungen in den Rahmen der mechanischen Prinzipie aufzunehmen, was aber nur mit Hülfe der zweiten Gruppe derselben (mit dem Gauss'schen Prinzip des kleinsten Zwanges) geschehen konnte, wodurch dasselbe die übrigen in seiner Allgemeinheit übertrifft.

Anhang über den Energieumsatz in der Mechanik.

Es sei mir gestattet, ganz kurz einiges über die Untersuchung des *Ostwald'schen Maximumprinzips* des Hrn. Januschke¹⁾ zu bemerken.

1) H. Januschke, Ann. d. Phys. 11. p. 445. 1903.

Hr. Januschke setzt den *Energieumsatz* während des Zeitelementes dt gleich:¹⁾

$$P dr + \frac{1}{2} m v^2 \cos^2 \beta - \frac{1}{2} m v^2.$$

P ist hier die Größe der Zentralkraft, dr das Wegelement in ihrer Richtung, v die Geschwindigkeit des Punktes von der Masse m , β der Winkel zweier aufeinander folgender Bahnelemente.

Gewöhnlich versteht man unter Energieumsatz in einer Zeit dt die Energiemenge, welche während derselben Zeit von einer Energieart in eine andere umgewandelt wurde, also bei rein mechanischen Vorgängen die *Arbeit* der äußeren Kräfte oder die damit gleiche Änderung der lebendigen Kraft des Systems, oder auch etwa den Mittelwert aus beiden. Im vorliegenden Falle ist offenbar $P dr$ der Energieumsatz, oder auch

$$\frac{1}{2} m (v^2 - v^2),$$

wo v die Größe der Geschwindigkeit am Ende des Zeitelementes dt bedeutet. Im Ausdrucke des Hrn. Januschke (welcher wahrscheinlich den *doppelten* Energieumsatz darstellen will, was aber selbstverständlich kein wesentlicher Fehler wäre) wird aber anstatt

$$\frac{1}{2} m (v^2 - v^2)$$

$$\frac{1}{2} m v^2 \cos^2 \beta - \frac{1}{2} m v^2$$

gesetzt, es ist also dieser Ausdruck nach Hrn. Januschke der Änderung der kinetischen Energie im Zeitelemente dt gleich.

Hieraus ergibt sich:

1. Bei einer gleichförmigen Kreisbewegung ist während der Zeit dt auch eine Änderung der kinetischen Energie vorhanden.

2. Die Änderung der kinetischen Energie kann bei einer Zentralbewegung *nie positiv sein* (es ist ja $\cos^2 \beta \leq 1$), also im Falle einer *anziehenden* Kraft kann sich der Massenpunkt dem Kraftzentrum *nicht nähern*, im Falle einer *abstoßenden* Kraft kann sich aber derselbe vom Kraftzentrum *nicht entfernen*.

1) l. c. p. 446.

Ich glaube kaum, daß eine solche Definition des Energieumsatzes zu richtigen Resultaten führen kann.

Was nun die Kritik anbelangt, welche Hr. Januschke gegen meine Behandlung desselben Prinzipes ausübt¹⁾, so glaube ich dieselbe nicht eingehend besprechen zu müssen, denn der Einwand des Hrn. Januschke bezieht sich eigentlich nicht auf das Ostwaldsche Prinzip, sondern auf die Grundlagen der Variationsrechnung, welche aber heutzutage kaum mehr einer Verteidigung bedürfen.

Budapest, 6. Juni 1903.

1) l. c. p. 447.

(Eingegangen 10. Juni 1903.)

6. Untersuchung und objektive Darstellung von Flaschenbatterie- und Induktionsströmen; von Franz Wittmann.

Die sowohl aus theoretischen wie aus praktischen Gesichtspunkten überaus wichtigen Vorgänge bei der Entladung von Leydener Flaschen, ferner der zeitliche Verlauf der sekundären Ströme von Induktorien sind vielfach untersucht worden.

I. Bezüglich der *Flaschenbatterien* haben die oft — insbesondere von Hrn. L. Lorenz¹⁾ — wiederholten Versuche Feddersens die theoretischen Überlegungen W. Thomsons vollständig bestätigt. Jedoch ist die von Feddersen und die nach denselben Prinzipien mit einfachen Hilfsmitteln zu objektiver Beobachtung eingerichtete Versuchsanordnung von Hrn. L. Zehnder²⁾ nicht geeignet die Stromkurve, das ist den zeitlichen Verlauf der Stromintensität, zur Anschauung zu bringen.

Die Herren F. Richarz und W. Ziegler³⁾ haben zu diesem Zwecke die Braunsche Kathodenröhre verwendet, wobei sie die Entladungsdauer durch Einschalten einer Spule von großer Selbstinduktion vergrößerten. Unleugbar ist diese Methode zur subjektiven Beobachtung des Intensitätsverlaufs der Entladungserscheinung geeignet, infolgedessen auch recht instruktiv; doch haftet derselben der Mangel an, daß man bei der geringen Lichtintensität des sich schnell bewegenden Kathodenfleckes mit den heutigen Hilfsmitteln auf eine objektive Darstellung der Erscheinung verzichten muß.

Es ist mir gelungen, den erwähnten Mängeln auf eine Weise abzuhelpen, daß sogar ein großes Auditorium die beliebig oft wiederkehrende und auf einen Schirm projizierte Entladungskurve beobachten kann; auch läßt sich dieselbe auf photo-

1) L. Lorenz, Wied. Ann. 7. p. 161. 1879.

2) L. Zehnder, Ann. d. Phys. 9. p. 899. 1902.

3) W. Ziegler, Ann. d. Phys. 1. p. 468. 1900.

graphischem Wege leicht fixieren, wie dies die weiter unten folgenden Figuren bezeugen.

Ich habe zu meinen Versuchen die einfachsten Hilfsmittel, nach dem Blondel-Duddelschen Prinzip hergestellt (Oszillographen¹⁾), das ist schnell schwingende Galvanometer, verwendet.

Bei diesen Instrumenten befindet sich im fixen magnetischen Felde eines starken Elektromagneten eine aus sehr dünnem Metallband (von G. S. Ohm Lahn genannt) verfertigte Schleife von sehr geringem Trägheitsmomente; durch die Wechselwirkung des die Schleife durchfließenden Entladungsstromes und des magnetischen Feldes wird die Schleife tordiert, wodurch das auf die Mitte der Schleife geklebte, versilberte Mikroskopdeckgläschen gedreht wird. Ein mittels elektrischen Bogenlichtes erzeugtes oder von der Sonne herrührendes und auf das Spiegelchen fallendes Strahlenbündel wird auf einen rotierenden Spiegelapparat und von demselben als konvergentes Strahlenbündel auf einen Schirm oder eine lichtempfindliche Platte geworfen.

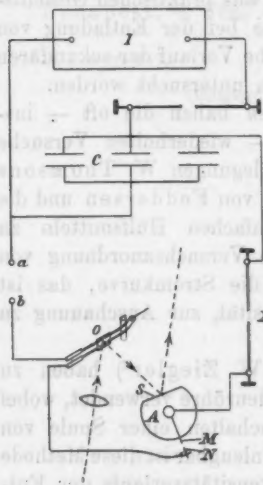


Fig. 1.

Die Schaltungsskizze (Fig. 1) zeigt die Versuchsanordnung. Mit Hilfe eines Ruhmkorffschen Induktoriums (J) oder einer Influenzmaschine wird die aus 18 auf Quantität geschalteten Leydener Flaschen (C), von der Kapazität 0,036 Mikrof., bestehende Batterie geladen. Im Schließungskreise der letzteren befindet sich eine kleine Funkenstrecke (X), ferner eine variable Selbstinduktion, eventuell großer Ohmscher Widerstand, also derjenige Bestandteil (a , b) des Schließungskreises, dessen Ein-

1) The Electrician 39. p. 637. 1897. Demonstriert in einem Vortrage des Verfassers am 16. Oktober 1901; publiziert im Maiheft 1902 des „Természettudományi Közlöny“, dem Fachorgane der „Königlich Ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Budapest“.

fluß auf die Entladungserscheinung den Gegenstand der Untersuchung bildet. In den einfachen Schließungskreis schalten wir noch die Schleife des Oscillographen und die Entladungsvorrichtung des rotierenden Spiegelapparates (*A*). Der letztere hat außer dem erwähnten Zwecke der Darstellung des Stromkurvenbildes noch die Aufgabe zu erfüllen, bei jeder Umdrehung zwei von Glasröhrchen umgebene Stifte (*M*, *N*) einander so nahe zu bringen, daß bei genügender Spannung der Flaschenbatterie die Entladung vor sich gehe. Bei guter Isolation der Stifte und entsprechender Rotationsgeschwindigkeit des Spiegelapparates erscheinen die aufeinander folgenden Entladungsstromkurven an derselben Stelle und in so rascher Folge, daß man ein kinematographisches Bild zu sehen glaubt.

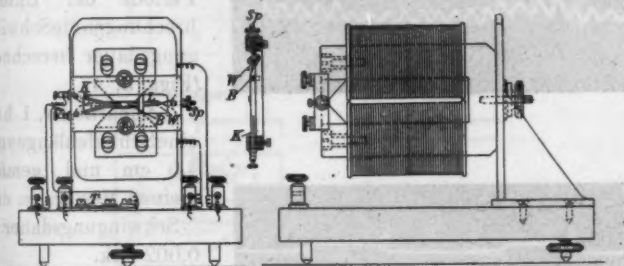


Fig. 2.

Bei meinem Oscillographen (Fig. 2), dessen Elektromagnet um einen horizontalen Zapfen drehbar ist, können die abnehmbaren konvergenten Polschuhe in verschiedene Distanz voneinander gebracht werden. In der ungefähr 4 mm breiten Luftstrecke befindet sich die auf einem Holzrähmchen ausgespannte Schleife (*L*) aus Lahn¹⁾; die Stromzuführung zu derselben geschieht mittels zweier festgeklebter Kupferdrähte (*K*), an welche die beiden Schleifenenden angelötet werden; die Schleife ist über einen Quersteg aus Bein (*B*) gespannt und schlingt sich um eine kleine Rolle aus Bein (*W*). Die Rolle wird von einer in der Längsrichtung verschiebbaren,

1) Aus der Werkstätte des Hrn. Prof. M. Th. Edelmann in München als Reservezuführungsband für ein geliefertes Solenoidgalvanometer erhalten.

doch nicht drehbaren Schraubenspindel (*Sp*) gehalten, welche durch die Schraubenmutter bewegt, die Schleifenbänder gleichmäßig zu spannen gestattet. Als Schmelzsicherung ist ein schmaler Stanniolstreifen (*T*) vorgeschaltet. Zur Dämpfung der Eigenschwingungen der Schleife dient ein sehr leichtes Aluminiumrähmchen, welches auf die Schleife isoliert aufgeklebt wird.

Die Eigenschwingungen des Apparates können dadurch bestimmt werden, daß man durch die Schleife mittels elektromagnetischen Unterbrechers intermittierenden Strom leitet und dann aus der Zahl der Schwingungen, sowie aus der bekannten Periode der Unterbrechung die Schwingungsdauer berechnet (Fig. 3, 4).

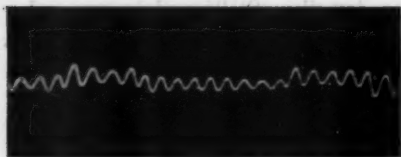


Fig. 3.

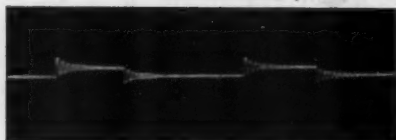


Fig. 4.

Apparat Nr. 1 hat eine Schleifenlänge von 4,5 cm und gemäß meinen Messungen die Schwingungsdauer 0,002 Sek.

Apparat Nr. 2 hat eine Schleifenlänge von 2 cm und die gemessene Eigenschwingungsdauer von 0,0006 Sek.

Der mittels eines kleinen Elektromotors in Rotation erhaltene Spiegelapparat (*A*, Fig. 5) besteht, dem Zehnderschen ähnlich, aus einem in Paraffin ausgekochten Holzzyylinder mit einer Aussparung, in welcher ein Planspiegel (*S*) befestigt ist. In einer Vertiefung der Mantelfläche des Zylinders, welche nachträglich wieder vollkommen verdeckt wird, ist der Achse parallel und an dieselbe gelötet, ein dicker Messingdraht (*P*) eingebettet. Nahe dem unteren Ende des Drahtes ist ein horizontaler Neusilberstift (*M*) eingeschraubt, welcher aus dem Zylinder herausragt, und wie erwähnt, bis zum Ende mit einem Glasröhrchen umgeben ist. Am Holzgestell des Spiegelapparates

befindet sich ein dicker, bogenförmiger Messingstreifen, an dessen Ende der andere, ebenfalls von einem Glasröhrchen umgebene Stift (N) in einregulierbarer Entfernung vom rotierenden Stifte befestigt ist.

Mit dieser Versuchsanordnung wurden folgende Experimente ausgeführt:

a) *Kontinuierliche Entladung.* Im Schließungskreise der Flaschenbatterie von 0,036 Mikrof. Kapazität war mittels Schwefelsäure angesäuertes Wasser eingeschaltet. Die Flüssig-

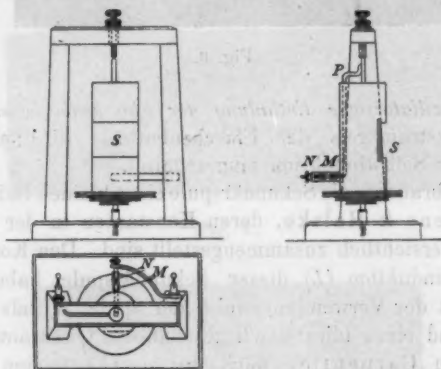


Fig. 5.

keit ist in einer Glasröhre von 3,5 mm lichter Weite; deren beide Enden nach aufwärts gebogen und zur bequemen Stromzuführung mit erweiterten Ansätzen versehen waren, Gesamtlänge des U-Rohres ist 64 cm; Widerstand mittels Kohlrauschbrücke gemessen 8360 Ohm.

Nach den Deduktionen W. Thomsons ist die Stromstärke, bei verschwindend kleiner Selbstinduktion des Stromkreises, zur Zeit t :

$$J = \frac{Q_0}{CR} e^{-\frac{t}{CR}},$$

wo Q_0 die Ladung der Batterie zur Zeit $t=0$, C die Kapazität und R den Ohmschen Widerstand des Stromkreises bedeutet.

Die Kurve (Fig. 6, Aufnahme mittels des Apparates Nr. 1) zeigt mit der Theorie übereinstimmend steilen Anstieg, und der logarithmischen Kurve entsprechenden asymptotischen Abfall gegen die Nulllinie.

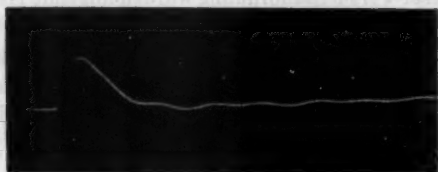


Fig. 6.

b) *Oszillatorische Entladung der Flaschenbatterie.* In den Entladungsstromkreis der Flaschenbatterie wird eine Spule von großer Selbstinduktion eingeschaltet.

Ich gebrauchte die Sekundärspule eines kleinen Induktoriums von Siemens & Halske, deren Konstanten in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt sind. Den Koeffizienten der Selbstinduktion (L) dieser Sekundärspule habe ich, in Anbetracht der Verwendungsweise der Spule, mittels Wechselstromes und eines idiostatisch geschalteten Quadrantenelektrometers von Carpentier nach der Joubertschen Methode bestimmt. Der von der hiesigen Wechselstromzentrale gelieferte transformierte Strom hat 104 Volt effektive Spannung und 84,4 Wechsel pro Sekunde (mit dem Campbellschen Frequenzmesser bestimmt).

Konstanten des Induktoriums von Siemens & Halske

Spulenlänge cm	Widerstand Ω	Anwendungsart der Sekundärspule	L Henry
15	1697,0	Sekundärspule, den Eisenkern enthaltend; Primärkreis offen.	24,5
		Sekundärspule, den Eisenkern enthaltend; Primärkreis geschlossen.	6,6
		Sekundärspule ohne Eisenkern	4,24

Der Spiegelapparat vollführte bei den photographischen Aufnahmen pro Sekunde 1,75 Umdrehungen.

Bei den Versuchen wurde in den Entladungsstromkreis der Flaschenbatterie von 0,036 Mikrof. Kapazität der Induktor von Siemens & Halske eingeschaltet.

1. Mit Eisenkern bei geöffnetem Primärkreise erhalten wir die photographierten Kurven Figg. 7 und 8, wobei die erste mit dem Oszillographen Nr. 1, die zweite mit dem Nr. 2 aufgenommen wurde. Die gedämpfte Schwingung hat die gemessene Dauer von 0,00272 Sek.



Fig. 7.

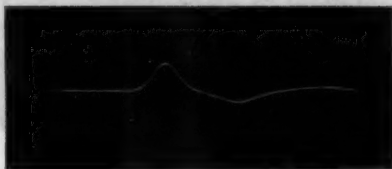


Fig. 8.

Die Thomsonsche Formel

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{CL} + \frac{R^2}{4L^2}}}$$

kann, mit Vernachlässigung des zweiten Gliedes im Nenner

$$T = \pi \sqrt{CL},$$

zur Berechnung der Dauer einer einfachen Schwingung dienen.

$$C = 0,036 \cdot 10^{-15} \text{ C.G.S.}$$

$$L = 24,5 \cdot 10^9 \text{ C.G.S.}$$

$$T = 0,00295 \text{ Sek.}$$

2. Mit Eisenkern bei kurzgeschlossenem Primärkreise ergibt sich Fig. 9; der geringeren Selbstinduktion gemäß hat die gedämpfte Schwingung geringere Dauer als im ersten Falle und zwar ist $T = 0,00141$ Sek.

Nach der Thomsonschen Formel

$$T = 0,00155 \text{ Sek.}$$

3. Ohne Eisenkern zeigt Fig. 10 die geringste Schwingungsdauer der oszillatorischen Entladung. Die Schwingungsdauer ergibt sich aus der photographischen Aufnahme als

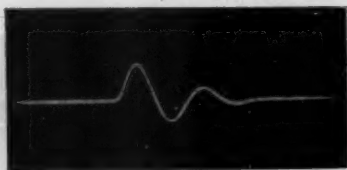


Fig. 9.



Fig. 10.

$T = 0,00124$ Sek. Aus der Thomsonschen Formel berechnet ist $T = 0,00123$ Sek. Die Aufnahmen sind mit dem Oszillographen Nr. 2 ausgeführt.

Ich möchte noch bemerken, daß langsame elektrische Schwingungen im Kreise der Flaschenbatterie in sehr einfacher Weise auch mittels des *optischen Telephons* objektiv dargestellt werden können. Ich bediene mich zu diesem Zwecke eines Verfahrens, welches zuerst von Elihu Thomson beschrieben und in recht lehrreichen Untersuchungen von Hrn. O. Fröhlich¹⁾ angewendet wurde. Aus leichtem Material stelle ich

1) O. Fröhlich, Elektrotechn. Zeitschr. 8. p. 210. 1887; 10. p. 345 und p. 369. 1889.

einen kurzarmigen Hebel her, auf welchen ich ein leichtes Spiegelchen klebe. Die Achse des leichten Hebels wird von der vibrierenden Membran des Bellschen Telephons gedreht. Die Elongationen der Telephonmembran werden auf diese Weise in große Winkelabweichungen verwandelt.¹⁾ Dieser recht bequemen Zusammenstellung haften mehrere Mängel an. Die Selbstinduktion der Telephonspule führt ein neues Element in den Stromkreis; ferner sind infolge der magnetischen Polarität der Membran die Elongationen zu beiden Seiten nicht gleich. Endlich läßt sich der Einfluß der Eigenschwingungen der Membran schwer ohne Verminderung der Empfindlichkeit des Instrumentes eliminieren.

II. *Verlauf der induzierten Ströme im Sekundärkreise des Induktoriums.* Dieser Gegenstand wurde experimentell vielfach nach der v. Helmholtz'schen Methode behandelt. Besonderer Erwähnung wert ist die Arbeit von Hrn. Colley²⁾, in welcher oszillometrische Versuche angeführt werden, jedoch die Geissler'sche Röhre zur Untersuchung des Verlaufes der induzierten Ströme verwendet wird.

Mit Hülfe des schnellschwingenden Oszillographen können wir die Erscheinungen objektiv darstellen und die Stromkurven auch photographieren.

Von den mannigfaltigen Erscheinungen, die sich der Untersuchung darbieten, will ich in dieser Mitteilung nur diejenigen herausgreifen, welche wir in dem Falle beobachten, wenn in den Primärkreis des Induktoriums intermittierende Ströme gesendet und in den Sekundärkreis Kondensatoren eingeschaltet werden, um hier die Oszillationsdauer zu vergrößern.

Gemäß der in Fig. 11 skizzierten Versuchsanordnung ist in den Primärkreis ein Kohlscher Quecksilber-Strahlunterbrecher (U) eingeschaltet, welcher pro Sekunde 236 Unterbrechungen und ebenso viele Stromschlüsse gibt. Die Dauer einer Stromunterbrechung ist größer als die eines Stromschlusses, da auf dem Kontaktkranze von 9 cm Durchmesser nur drei Kontaktstücke befestigt sind, gegen welche der Queck-

1) F. Wittmann, Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn 9. p. 363. 1891.

2) R. Colley, Wied. Ann. 44. p. 109. 1891.

silberstrahl in einer Höhe strömt, wo der Kontaktstreifen ungefähr 1,5 cm breit ist.

In den Sekundärkreis war die Flaschenbatterie von 0,036 Mikrof. Kapazität und Oszillograph Nr. 2 eingeschaltet.

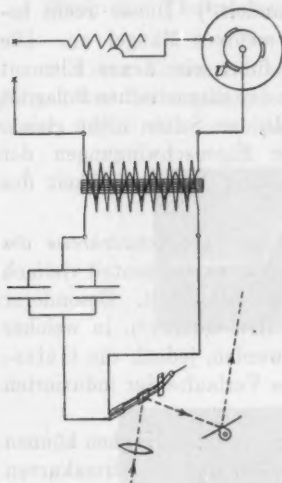


Fig. 11.

Den großen Unterschied in der Schwingungsdauer können wir uns leicht aus der Tatsache erklären, daß beim Schlusse des Primärkreises der Koeffizient der Selbstinduktion der

Zur Darstellung des Stromkurvenbildes diente als Lichtquelle elektrisches Bogenlicht. Der bei diesen Versuchen verwendete, um die vertikale Achse rotierende Planspiegel wurde von einem kleinen Uhrwerke angetrieben.

Versuch mit dem Induktor von Siemens & Halske, ohne Kondensator im Primärkreise. Den Verlauf des induzierten Stromes zeigt das photographische Bild Fig. 12.

Die gedämpften Schwingungen von kurzer Dauer — 0,0016 Sek. — entsprechen dem primären Stromschlusse; die Schwingungen größerer Dauer — 0,0031 Sek. — entsprechen der Periode der primären Stromunterbrechung.

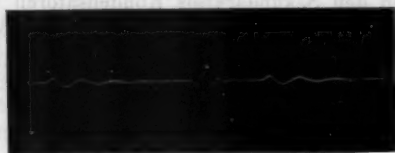


Fig. 12.

Sekundärspule geringer ist, als bei geöffnetem Primärkreise, folglich die Schwingungsdauer mit der Theorie übereinstimmend geringer ist.

Recht lehrreich ist der Vergleich der bei der Entladung einer Flaschenbatterie entstehenden elektrischen Schwingungen

mit jenen, welche im Sekundärkreise eines Induktoriums entstehen, wenn durch den primären Stromkreis intermittierender Strom fließt. Bei den erwähnten Versuchen über die Entladung der Leydener Batterie war der sogenannte Thomson'sche Kreis von der Batterie und mit derselben in Reihe geschalteter Sekundärspule des Siemensschen Induktors gebildet. Die Dauer der bei der Entladung entstehenden Oszillationen ist

$$T = \pi \sqrt{CL},$$

wo C die Kapazität der sich entladenden Batterie und L die Selbstinduktion der in den Entladungsstromkreis geschalteten Sekundärspule bedeutet.

Betrachten wir erstens den Fall, wenn die Sekundärspule den Eisenkern enthält, und die Primärspule offen ist; zweitens den Fall, wenn die Sekundärspule den Eisenkern enthält, die Primärspule aber geschlossen ist. Die Selbstinduktion ist nach folgender Tabelle $L_1 = 24,5$ bez. $L_2 = 6,6$ Henry; die Dauer einer Schwingung, den Versuchen gemäß, für den ersten Fall 0,00272 Sek. und für den zweiten Fall 0,00141 Sek.

Vergleichen wir dies mit den Ergebnissen jener Versuchsanordnung, bei welcher im Primärstromkreise desselben Siemens-Halske-Induktors ein Stromunterbrecher, im Sekundärstromkreise eine Flaschenbatterie eingeschaltet war. In diesem Falle besteht der Schwingungskreis aus denselben Elementen wie oben bei Entladung der Batterie. Es ist also die Schwingungszeit für den Sekundärkreis des Induktoriums

$$T = \pi \sqrt{CL},$$

wo C die Kapazität der im Sekundärkreise eingeschalteten Batterie und L die Selbstinduktion der Sekundärspule des Induktors bedeutet. Während des Stromschlusses ist die Selbstinduktion der Sekundärspule $L_2 = 6,6$ Henry. Während der Stromunterbrechung aber $L_1 = 24,5$ Henry.

Die Schwingungsdauer ergab sich laut Versuch während der veränderlichen Periode des Stromschlusses gleich 0,0016 Sek., während der Unterbrechung gleich 0,0031 Sek. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengefaßt.

Verwendeter Induktor	L Henry	C Mikrof.	R Ohm	Zeitdauer einer einfachen Schwingung Sekunden			
				Nach der W. Thom- son'schen Formel berechnet	Im Ent- ladungs- kreise der Batterie gemäß des Versuches	Im Sekundärkreise des Induktoriums beim Schließen des Primär- stromes	beim U- brechen des Prim- stromes
Induktor von Siemens & Halske	Mit Eisenkern, Primärkreis offen	24,5	0,036	1637	0,00295	0,00272	—
	Mit Eisenkern, Primärkreis geschlossen	6,6	0,036	1637	0,00155	0,00141	0,0016
	Ohne Eisenkern	4,24	0,036	1637	0,00123	0,00124	—

Die Resultate neuerer schon im Flusse befindlicher Experimente mit vollkommeneren Hilfsmitteln und veränderten Versuchsbedingungen, lehrreiche Fälle behandelnd, werden fernere Daten als Beweise der recht guten Verwendbarkeit der mitgeteilten Methode liefern.

Budapest, Techn.-Physik. Laborat. des Polytechnikums.

(Eingegangen 6. Juni 1903.)

7. Über Messungen hoher Spannungen; von E. Voigt.

(Auszug aus der Würzburger Inaugural-Dissertation.)

1. Die Arbeit beschäftigt sich mit einer Methode, welche Spannungen bis 100000 Volt mit 1—2 Proz. Genauigkeit zu messen gestattet. Das Verfahren kann ohne Bedenken auf Messungen noch höherer Spannungen ausgedehnt werden, doch standen mir solche über die angegebene Grenze hinaus nicht zur Verfügung, so daß ich in dieser Richtung auch keine Versuche machen konnte. Die großen experimentellen Schwierigkeiten bei Arbeiten mit hohen Spannungen beginnen mit etwa 50000 Volt, denn bei dieser Spannung treten an allen Unebenheiten der Apparate und den immer gefährdeten Stellen der Isolationsmittel bedeutende Verluste durch Ausstrahlung und Oberflächenleitung ein; als notwendige Folge dieses Übels ergibt sich die Forderung, von einem Meßinstrument, das ja der Natur der Sache nach u. a. immer dünne und daher in elektrischer Beziehung gefährdete Metallbestandteile hat, die hohen Spannungen fernzuhalten, ihm also nur einen bestimmten Teil der ganzen Spannung zuzuführen.

Das Prinzip der Spannungsteilung, zu dem diese Überlegung führt, läßt zwei Ausführungen zu, nämlich Teilung durch vorgeschaltete Kondensatoren, und Teilung durch Herstellung eines Spannungsabfalles an einem Widerstand. Das erstere Verfahren ist schon öfters angewendet worden, bislang ohne großen Erfolg, von dem zweiten habe ich Gebrauch gemacht.

2. Bei der praktischen Ausnützung dieses Prinzipes schafft schon die erste Frage nach einem geeigneten Widerstands-

material große Schwierigkeiten; leider sind noch alle Bemühungen nach einem festen Widerstandsmaterial, das konstante Werte von Millionen Ohm liefert, erfolglos geblieben. Ich benützte zu meinen Versuchen ein Material, das in der gegenwärtigen physikalischen Meßtechnik im allgemeinen nicht zu präzisen Messungen benützt zu werden pflegt, nämlich Holz. Das Holz besitzt allerdings einen großen Temperaturkoeffizienten; trägt man jedoch dafür Sorge, daß der Holzstab — in dieser Form kam das Holz zur Verwendung — ein vollständig gleichmäßiges Gefüge, also etwa pro 1 cm Länge den gleichen Widerstandswert und überall gleiche Temperatur hat, so fällt dieser Einfluß vollständig heraus, denn zur Messung wird nicht ein Absolutwert, sondern nur ein Verhältnis zweier Längenteile desselben Holzstabes gefordert. Heißt das am unbekannten Potential V anliegende Ende des Stabes A , das andere an Erde liegende Ende B und ist außerdem ein Zwischenpunkt C gegeben, an dem die Spannung V_1 elektrometrisch gemessen werden kann, so ist die gesuchte Spannung V

$$V = V_1 \frac{AB}{BC}.$$

Sehr brauchbar hat sich Ahornholz erwiesen, das mehrere Jahre gelagert hatte; es wurde auf der Hobelmaschine auf den überall gleichen Durchmesser von 7 mm gebracht und zur Vermeidung von Spitzenwirkung sauber poliert. Ausgesuchte Stäbe dieser Art waren so homogen, daß zwischen den durch Längenmessung und dem elektrisch gefundenen Verhältnis AB/BC nur Unterschiede von 5 Proz. auftraten. Mit solchem Stabe operierte ich zunächst in freier Luft; bald überzeugte ich mich aber, daß an der Seite des hohen Potentials durch Ausstrahlungen an die Luft, die durch influenzierende benachbarte Körper noch verstärkt wurden, beträchtliche Verluste sich einstellten, welche das Meßverhältnis in ganz unkontrollierbarer Weise beeinflussten. Zur Vermeidung dieser Verluste wurde deshalb der ganze Stab (120 cm Länge und 0,7 cm Durchmesser) in ein Dielektrikum eingebaut, aus dem nur die Zuleitungen herausragten. Zugleich wurde dadurch der Stab äußeren Einflüssen vollständig entzogen, und es bestand nur die Gefahr, daß infolge der Stromwärme, die der Holzwider-

stand selbst lieferte, dieser durch höhere Temperaturen sein Widerstandsverhältnis doch noch in unliebsamer Weise ändern könnte; ein ideal gleichmäßiges Holz ist natürlich nicht zu beschaffen. Das Experiment lehrte, daß die Änderungen des Widerstandsverhältnisses in praktisch als bedeutungslos anzusehenden Grenzen blieben; selbst nach Dauerversuchen betrugen die Abweichungen des Verhältnisses von seinem Anfangswert maximal 4 Proz.

3. Die Einbettung des Holzstabes in ein Dielektrikum vollzog sich nicht ohne Schwierigkeiten. Das Paraffin, das hierbei benützt wurde, hat ja die wenig willkommene Eigenschaft, beim Erstarren Blasen zu bilden; namentlich an dem Holzstabe selbst traten ganze Hohlräume auf. Sollte die Einbettung überhaupt Sinn haben, so war natürlich wegen der möglichen Ausstrahlungsverluste auf ein ganz gleichmäßiges Anliegen des Paraffinmantels Gewicht zu legen. Stundenlang dauerndes Nachgießen von heißem Paraffin zu dem eben erstarrenden und ebenso lang dauerndes allmähliches Abkühlen in einem Raume von etwa 40° C. brachten durchaus keinen besseren Erfolg. Erst ein Zusatz von reinem Bienenwachs beseitigte die Schwierigkeit in ganz einfacher Weise. Der Einguß der über Wasser geschmolzenen Isoliermasse (2 Teile Paraffin und 1 Teil Wachs) geschah ohne besondere Vorsichtsmaßregeln; der polierte Stab war dabei mit Seidenfäden in der Mitte des seiner Hauptrichtung nach horizontal aufgestellten Blechgefäßes befestigt.

Waren jetzt die Verluste an dem Holzstabe selbst beseitigt, so blieb doch noch als Quelle eines großen Verlustes die Stelle übrig, an der die Zuleitung von der Influenzmaschine erfolgte. Für die Genauigkeit des Widerstandsverhältnisses kam dieser Übelstand nicht in Betracht, dafür war er für Erreichung eines hohen Potentials um so wichtiger. Die Meßanordnung, die ja nicht Selbstzweck sein soll, darf natürlich nicht so viel Verluste herbeiführen, daß das Potential der Maschine schon hierdurch allein um ein Drittel geschwächt wird. Und diese Gefahr liegt bei den Messungen hoher Spannungen für die gewöhnlich gebrauchten Influenzmaschinen in der Tat in bedeutendem Maße vor. Ich konnte anfangs wegen der Ausströmungen an den Zuleitungen ein Potential von 70000 Volt

nur mit Mühe erreichen. Wie sorgfältig die Zuleitung hergestellt wurde, davon gibt Fig. 1 eine Anschauung; diese Figur gibt einen Teil des Längsschnittes durch den Widerstand wieder.

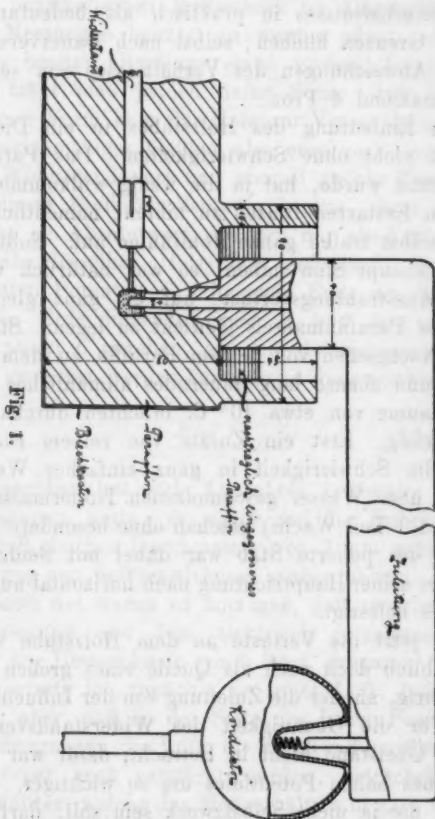


Fig. 1.

Die oben erwähnte Stelle C, an der die Spannung V_1 elektrometrisch gemessen wurde, bekam höchstens 22000 Volt; hier lag die Gefahr vor, daß sich eine Oberflächenentladung nach den abgeleiteten Gefäßwänden ausbildete; solche unerwünschte Entladung aber hätte hier einen Fehler bei unseren

Messungen verursacht und mußte soweit wie möglich durch Verlängerung des Entladungsweges beschränkt werden. Das gelang gut, als die Potentialabnahmestelle *C* in einer Weise hergestellt wurde, wie sie Fig. 2 zeigt (Querschnitt durch den Widerstand). Die mit *W* bezeichneten Paraffinteile sind nachträglich aufgeschmolzene Wände und bilden einen viereckigen Kasten, in dessen Bodenmitte das $1\frac{1}{2}$ cm weite Loch zur Potentialabnahmestelle sich befindet. In den Figuren, in denen übrigens die Dimensionen durch Zahlen in Millimeter gekennzeichnet sind, ist die Zuleitung bez. Ableitung nicht direkt geschehen, sondern durch Vermittelung von Kappen, von denen eine in Fig. 3 noch besonders dargestellt ist. Die Kappe kann durch die Schraube *a* fest an den Holzstab gepreßt werden, der Metallstift *k* hat den Zweck, die kleineren stündlichen Temperaturschwankungen abzdämpfen. Ohne den Stift könnten leicht die benachbarten Teile des Holzstabes eine andere Temperatur als die weiter entfernten

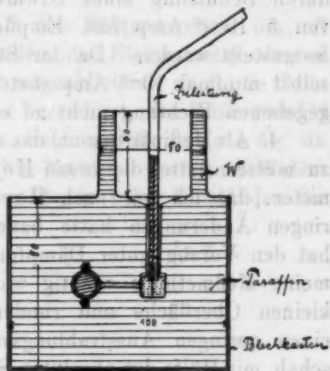


Fig. 2.

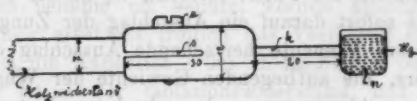


Fig. 3.

annehmen, damit aber wäre das Widerstandsverhältnis geändert. Nachdem Widerstand und Zuleitungen vollständig in ein schützendes Dielektrikum eingeschlossen waren, konnte nunmehr annähernd ein Potential von 100000 Volt erreicht werden, die Verluste durch die Meßanordnung waren so gering, daß man an die isolierte Zuleitung, die unter 100000 Volt Spannung stand, ruhig die Hand legen konnte, ohne daß das Elektrometer eine

wesentliche Verringerung seines Ausschlages gezeigt hätte. Ein für die Richtigkeit des Widerstandsverhältnisses in Betracht kommender Verluststrom durch das Paraffin hindurch nach den Gefäßwänden konnte von einer Größenordnung, die durch Benützung eines Siemensschen Spiegelgalvanometers von $5 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt. Empfindlichkeit gegeben war, nicht festgestellt werden. Da der Strom durch den Meßwiderstand selbst minimal 10^{-6} Amp. betrug, waren Bedenken in der angegebenen Richtung nicht zu erheben.

4. Als Meßinstrument, das die Spannung V_1 elektrometrisch zu messen hatte, diente ein Heydweillersches Spiegelelektrometer, das ich mir nach Heydweillers Angaben¹⁾ mit geringen Änderungen hatte bauen lassen. Dieses Instrument hat den Vorzug guter Dämpfung und weist, was gerade für meine Meßmethode wichtig war, infolge der verhältnismäßig kleinen Oberfläche und runden Gestaltung aller Einzelteile einen geringen Ausstrahlungsverlust auf. Die Eichung geschah mit Hilfe des absoluten Schutzringelektrometers; hierbei wurde der Zeiger der Wage, an deren einem Ende die bewegliche Platte aufgehängt war, in die untere Hälfte des Gesichtsfeldes des Fernrohres gespiegelt, mit welchem das Spiegelelektrometer beobachtet wurde. Beide Instrumente waren elektrisch verbunden und zunächst auf ein höheres Potential gebracht als den aufliegenden Gewichten des absoluten Elektrometers entsprach. Durch allmähliche Potentialerniedrigung wurde schließlich ein Punkt erreicht, wo an der Wage Gleichgewicht und sofort darauf ein Ausschlag der Zunge stattfand. Der in diesem Momente herrschende Ausschlag des Spiegelelektrometers, die aufliegenden Gewichte der Wage und die geometrischen Abmessungen des absoluten Instrumentes gestatten den Reduktionsfaktor des Spiegelelektrometers zu messen. Der Faktor war nicht für die ganze Skala konstant, sondern mußte für Ausschläge von 100—350 Skt. punktweise bestimmt werden. Außerdem wurde mit mehreren Plattenabständen des absoluten Instrumentes gearbeitet, so daß der Einfluß von Beobachtungsfehlern ermittelt werden konnte. Eine graphische Darstellung (Skalenteile als Ordinaten und Werte

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 110. 1893.

des Reduktionsfaktors als Abszissen) gab ein Bild über die Genauigkeit der Messungen in sich. Es ergab sich, daß der Reduktionsfaktor als auf 1 Proz. genau anzusehen war. Die maximale direkt zu messende Spannung betrug, wie schon erwähnt, 22000 Volt.

5. In Fig. 4 stellt $ABCD$ den Holzwiderstand dar, B und C sind Potentialabnahmestellen, das Elektrometer, dessen Isolationswiderstand d ist, liegt augenblicklich an C , die Teile des Widerstandes sind mit a, b, c bezeichnet, der Widerstand d des Elektrometers bildet einen Nebenschluß zu $(a + b)$; da dieser Widerstand selbst 10^9 Ohm hatte — der ganze Widerstand AD hatte 10^{10} Ohm —, so konnte unter Umständen die



Fig. 4.

Größe von d zu Korrekturen Veranlassung geben und mußte deshalb bestimmt werden. Die Bestimmung geschah durch Beobachtung des zeitlichen Verlustes einer Ladung, die dem Elektrometer mitgeteilt wurde, eine Methode, die deshalb vorteilhaft erschien, weil sie nachher beim Gebrauch des Meßwiderstandes mit Hülfe einer einzigen Ausschaltung und ohne jeden Nebenapparat beliebig oft benützt werden konnte. Bei der ersten Messung erscheint freilich das Verfahren umständlich, weil zunächst die Kapazität c des Instrumentes bekannt sein muß; denn ist w der Isolationswiderstand und sinkt das Potential in der Zeit t vom Werte v_1 auf den Wert v_2 , so ist

$$wc = \frac{t}{\log_{\text{nat}} \frac{v_1}{v_2}}$$

Es wurde nun eine kleine Zusatzkapazität c_2 , deren Wert nach der Harmsschen Methode¹⁾ bestimmt wurde, und deren Widerstand w_2 durch Spannungs- und Strommessung (mit

1) F. Harms, Physik. Zeitschr. 4. p. 11. 1903. Hr. Harms war selbst so freundlich, mir die Messung mit seinen Apparaten auszuführen.

10000 Volt) festgestellt wurde, zum Elektrometer angeschaltet. Aus den Beobachtungen mit angeschalteter Zusatzkapazität (Werte w_2 , c_2 , t_2 , v_1' und v_1'') und nicht angeschalteter Zusatzkapazität (Werte t_1 , v_1' und v_2') läßt sich w nach der leicht zu erhaltenden Formel

$$w = w_2 \frac{t_2 \log \frac{v_1'}{v_2'} - t_1 \log \frac{v_1''}{v_2''}}{\log \frac{v_1'}{v_2'} \left(w_2 c_2 \log \frac{v_1''}{v_2''} - t_2 \right)}$$

berechnen. w ergab sich also direkt; c wurde auch bestimmt, weil eben der späteren Kontrolle wegen die Benützung der ersten Formel erwünscht war.

Es wurde gefunden

$$c = 8 \cdot 10^{-11} \text{ Farad,}$$

$$w = 3 \cdot 10^{12} \text{ Ohm.}$$

Der angegebene Wert für w war der kleinste, der beobachtet wurde, meist hielt sich w auf einer Höhe von $2 \cdot 10^{13}$ Ohm.

6. Es war das Nächstliegendste, das Widerstandsverhältnis auf galvanometrischem Wege durch Messung der Absolutwerte der einzelnen Teile festzustellen. Spannungs- und Strommessung lieferten den Widerstand als Quotienten; die erstere geschah mit einem Deprezinstrument von Dr. Rudolf Franke & Co. in Hannover, die letztere mit dem schon erwähnten Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde für verschiedene Ausschläge sorgfältig bestimmt, so daß die Instrumente für sich eine Genauigkeit von 1 Proz. erlaubt hätten. Der Versuch brachte jedoch Resultate, die um mehr als 5 Proz. voneinander abwichen.

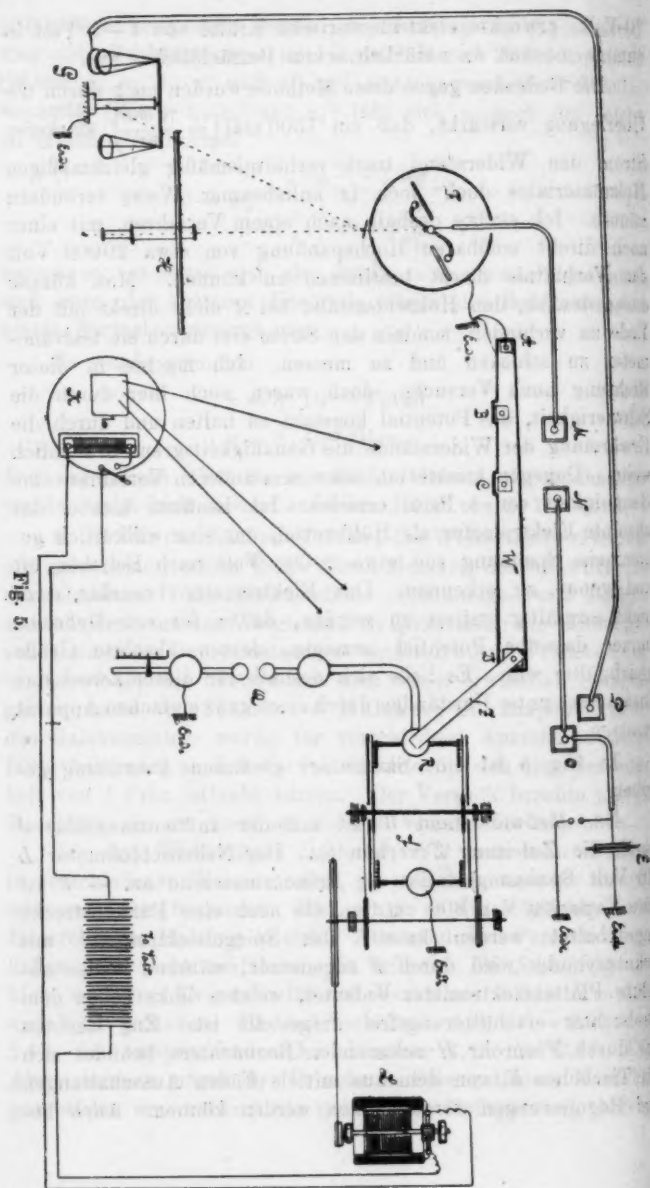
Die drei Widerstände DC , CB , BA kann man offenbar in verschiedener Weise messen, je nachdem man sie einzeln oder summiert bestimmt. Man erhält so die Möglichkeit zur Kontrolle der Messung in sich. Alle möglichen Permutationen ließen sich nicht ausführen, da teilweise die Ausschläge zu klein wurden. Es wurde für das Verhältnis $AD/AB = 4,83$ und $4,13$ gefunden, für das Verhältnis $AD/AC = 2,27$ und $2,10$, die entsprechenden Mittel wären $4,48$ und $2,18$. Die Abweichungen mögen ihre Ursache in Polarisationen, Kontaktpotentialen etc. haben; die gebrauchte Meßspannung betrug

70 Volt; erweckte elektromotorische Kräfte von 1—2 Volt in summa machen da natürlich schon Beträchtliches aus.

Die Bedenken gegen diese Methode wurden noch durch die Überlegung verstärkt, daß ein 1000 mal $\left(= \frac{70\,000}{70} \right)$ stärkerer Strom den Widerstand trotz verhältnismäßig gleichmäßigen Holzmateriales doch noch in unliebsamer Weise verändern könnte. Ich suchte deshalb nach einem Verfahren, mit einer noch direkt meßbaren Hochspannung von etwa 20000 Volt das Verhältnis direkt bestimmen zu können. Man könnte daran denken, den Holzwiderstand bei *A* nicht direkt mit der Erde zu verbinden, sondern den Strom erst durch ein Galvanometer zu schicken und zu messen. Ich machte in dieser Richtung auch Versuche, doch waren auch hier durch die Schwierigkeit, das Potential konstant zu halten und durch die Erwärmung der Widerstände die Genauigkeitsgrenzen ziemlich weite. Dagegen konnte ich mit einem anderen Verfahren eine Genauigkeit von 1 Proz. erzielen. Ich benützte hierbei das absolute Elektrometer als Hilfsmittel, um eine willkürlich genommene Spannung von etwa 20000 Volt nach Belieben oft und genau zu erkennen. Das Elektrometer brauchte dazu nicht sorgfältig justiert zu werden, da es für eine Meßreihe immer dasselbe Potential anzeigte, dessen absolute Größe gleichgültig war. Es ließe sich deshalb für diesen Zweck das Instrument unter Umständen durch einen ganz einfachen Apparat ersetzen.

In Fig. 5 ist eine Skizze der gesamten Anordnung gegeben.

Der Meßwiderstand *W* ist mit der Influenzmaschine *J* durch die Zuleitung *Z* verbunden. Der Nebenschlußmotor *L* (70 Volt Spannung) treibt die Influenzmaschine an. — *E* ist eine Kapazität von 600 cm, an die noch eine Funkenstrecke angeschaltet werden kann. Das Spiegelelektrometer mit Schutzzylinder wird durch *F* angedeutet, während *G* das absolute Plattenelektrometer bedeutet, welches links neben dem Beobachter erschütterungsfrei aufgestellt ist. Zur Rechten des durch Fernrohr *H* schauenden Beobachters befindet sich ein Tischchen *K*, von dem aus mittels Fäden Ausschaltungen und Regulierungen vorgenommen werden können. Auch be-



findet sich hier ein Ruhstratscher Schleifwiderstand von 60 Ohm, durch den die Geschwindigkeit des Elektromotors geregelt werden kann.

B und *C* sind zwei Potentialabnahmestellen vom Meßwiderstande. In ihrer Nähe befinden sich die Kontakte *M* und *N*. Fig. 6 stellt einen solchen Kontakt dar. *M* ist durch Leitung in $1\frac{1}{2}$ cm weiten Glasröhren mit dem Spiegelelektrometer *F* fest verbunden, ebenso *N* mit der anderen Kontaktstelle *O*. Mittels gebogener Leiter, die in Glasröhren und Paraffin sauber eingelegt sind, können zwischen *M*, *N*, *B* und *C* beliebige Schaltungen vorgenommen werden.

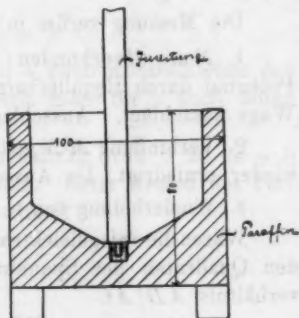


Fig. 6.

Kontaktstelle *O* ist fest mit Kapazität *E* verbunden und kann ferner mit Kontakt *P* und damit mit dem Plattenelektrometer, außerdem aber mit dem Konduktor *R* der Influenzmaschine durch lösbare Leiter verbunden werden. *Q* ist eine Funkenstrecke, an der später verschiedene Versuche gemacht wurden. Die spannungsliefernde Quelle war eine zweiplattige Holtzsche Maschine. Wie die Schwierigkeiten, die ein häufigeres Versagen der Maschine herbeiführten, behoben wurden, sei hier übergangen; von Interesse dürfte jedoch noch folgendes sein.

Schon bei geringer Geschwindigkeit einer Glasscheibe ($\frac{200 \text{ Umdrehungen}}{\text{Min.}}$) wurden 60000 Volt erzeugt; doch erst mit

$\frac{500 \text{ Umdrehungen}}{\text{Min.}}$ beider Scheiben, also mit der fünffachen Elek-

trizitätsmenge ließ sich das Maximum mit 94000 Volt gewinnen; da die Elektrizitätsmenge und also auch das Potential der Umdrehungszahl annähernd proportional ist, so geht aus den mitgeteilten Zahlen hervor, welch gewaltige Verluste mit Erhöhung der Spannung auftreten, und zwar nur an der verhältnismäßig kleinen Oberfläche des Konduktors und Zuleitungen. Nur außergewöhnliche Vorrichtungen, wie etwa die 60 plattige

Töplersche Maschine, dürften beträchtlich über 100 000 Volt liegende Potentiale zu erreichen gestatten.

Zur Bestimmung des Meßverhältnisses war nun O für die Dauer der ganzen Messung mit P und R in Verbindung, so daß das Plattenelektrometer immer direkt an der Influenzmaschine lag.

Die Messung zerfiel in folgende Phasen:

1. N mit M verbunden; Ausschlag am Spiegelelektrometer; Potential durch Reguliervorrichtung allmählich erniedrigt, bis Wage ausschlägt. Ausschlag α .

2. Verbindung $M-N$ gelöst; M mit C verbunden; Potential wieder erniedrigt, bis Ausschlag β bei Umkippen der Wage.

3. Wiederholung von 1. zur Kontrolle, ob nichts verändert.

Wären die Spiegelelektrometerausschläge genau proportional den Quadraten der Spannungen, so wäre das Widerstandsverhältnis AD/AC

$$\frac{AD}{AC} = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}.$$

Der Abweichungen halber von der Proportionalität empfahl sich die Umrechnung auf Volt.

Nach Messung 2 kann man noch das Verhältnis AD/AB und durch Kurzschließen des Widerstandes CD mittels der Verbindung $N-C$ auch das Verhältnis AC/AB bestimmen.

Dem Ausschlag α wurde ein möglichst großer Wert gegeben; er betrug meist zwischen 320 und 350 Skt., entsprechend einer ungefähren Spannung von 20 000 Volt. Infolge der quadratischen Proportionalität werden die Ausschläge β immer verhältnismäßig klein; für Verbindung $C-M$ wurde er unter den gewählten Verhältnissen ca. 70 und für Verbindung $M-B$ nur noch 17 Skt. Vergrößerung des Ausschlages wäre nur durch Verkleinerung des Widerstandsverhältnisses AD/AX zu erreichen; für Erreichung einer Meßgrenze von ca. 100 000 Volt aber mußte bei dem gegebenen Elektrometer das Verhältnis AD/AB gegen 4,5 betragen. Hauptsächlich zur besseren Messung des Verhältnisses AD/AB , aber auch zur Messung relativ kleinerer Potentiale wurde deshalb das Verhältnis AD/AC noch eingeschoben.

Ist

$$\frac{AD}{AC} = \frac{a+b+c}{a+b} = m$$

und

$$\frac{AC}{AB} = \frac{a+b}{a} = n,$$

es folgt durch Multiplizieren

$$\frac{AD}{AB} = \frac{a+b+c}{a} = (mn).$$

m ist ohne weiteres zu bestimmen, n nach Kurzschließen des Widerstandsteiles CD ; jetzt erhielt man für n auch einen Ausschlag von ca. 75 Skt.

7. Der Einfluß der Parallelschaltung von d zu $(a+b)$ wurde in folgender Weise klargestellt. Beim Messen des Verhältnisses m wird in Wahrheit bestimmt

$$m = \frac{\frac{(a+b)d}{(a+b)+d} + c}{\frac{(a+b)d}{(a+b)+d}}.$$

Daraus folgt durch Umformen

$$m = \frac{a+b+c}{a+b} + \frac{c}{d}.$$

Analog folgt für n

$$n = \frac{a+b}{a} + \frac{b}{d}.$$

Multiplizieren wir, wie oben, die beiden letzten Gleichungen, so ist also durch den Versuch ermittelt

$$(mn)_1 = \frac{a+b+c}{a} + \frac{a+b}{a} \frac{c}{d} + \frac{a+b+c}{a+b} \frac{b}{d} + \frac{bc}{d^2}.$$

Es war nun

$$a = 2,5 \cdot 10^9 \text{ Ohm,}$$

$$b = 2,6 \cdot 10^9 \text{ „}$$

$$c = 2 \cdot 10^9 \text{ „}$$

$$d = 3 \cdot 10^{12} \text{ „}$$

Unter Vernachlässigung des Gliedes bc/d^2 folgt deshalb

$$(mn)_1 = \frac{a+b+c}{a} + 2 \frac{b+c}{d} \text{ (nahezu).}$$

Würde man jetzt (mn) direkt durch Messung bestimmen — wie man es nachher auch zu Messungen braucht —, so wäre gemäß dem Obigen zu setzen

$$(mn) = \frac{a+b+c}{a} + \frac{b+c}{d}.$$

Die Differenz zwischen $(mn)_1$ und (mn) ergibt den Fehler

$$\begin{aligned}(mn)_1 - (mn) &= \frac{b+c}{d} \\ &= 3 \cdot 10^{-3},\end{aligned}$$

(mn) selbst beträgt ungefähr 4,5; der eingesetzte Wert von d ist der ungünstigste, der bei feuchtem Wetter beobachtet wurde; selbst ein zehnmal kleinerer Wert von d würde erst eine Änderung des Resultates von (mn) um 1 Proz. herbeiführen. Außerdem würde man in solchem Falle noch eine Korrektur einführen können, da es ein leichtes wäre, d zu bestimmen.

Die Bestimmung von d in Absatz 5 ist, wie ein Versuch zeigte, auf etwa 30 Proz. genau; diese Genauigkeit würde aber vollständig hinreichend sein, denn selbst in dem angenommenen Falle eines zehnmal kleineren Wertes von d würde der Einfluß der Bestimmung von d nur $0,01 \cdot 0,3 = 0,003$, d. h. $\frac{1}{3}$ Proz. ausmachen.

8. Um eine Anschauung davon zu geben, wie genau gearbeitet werden konnte, gebe ich in Tab. 1 eine Messungsreihe, wie sie anfangs oft gemacht wurden, um über das Meßverfahren Erfahrungen zu sammeln.

Unter D , C , B_2 sind die Potentiale bei den bezüglichen Verbindungen mit M zu verstehen, auch für B_1 gilt das, nur mit dem Unterschiede, daß DC kurzgeschlossen war.

Tabelle 1.

<i>D</i>		<i>C</i>		<i>B₁</i>	
Skalen- teile	Volt	Skalen- teile	Volt	Skalen- teile	Volt
355	21 100	75,4	9 960	78,5	10 160
356		75,4		78,5	
355,5		75,4		78,5	
356					
<i>C</i>		<i>D</i>		<i>B₂</i>	
74,6	9 920	354,1	21 050	17,8	4 840
74,8		354,2		17,8	
71,8		354,2		17,8	
74,8					

Für D und C sind je zwei Aufnahmen gemacht, die maximale Abweichung beträgt 0,4 Proz. Es berechnet sich

$$m = \frac{21\,075}{9940} = 2,120.$$

$$n = \frac{21\,075}{10\,160} = 2,075.$$

Daraus

$$(m n) = 2,120 \cdot 2,075$$

$$= 4,40.$$

Die direkte Bestimmung lieferte

$$(m n)_h = \frac{21\,075}{4840} = 4,36.$$

Die direkte Bestimmung von $(m n)_h$, obgleich zur Berechnung unnötig, wurde öfters gemacht, weil sie ein gutes Mittel war zur Kontrolle über die ganzen Messungen. Größere Abweichungen als $1-1\frac{1}{2}$ Proz. durften nicht stattfinden.

Anstatt des Plattenelektrometers kann man zur Fixierung einer bestimmten Hochspannung auch Funken benützen an einer solid montierten Funkenstrecke. Auch hiermit kann man eine verhältnismäßig hohe Genauigkeit in der Eichung des Widerstandsverhältnisses erreichen. Während der Vorversuche wurden einmal zwei Widerstandsverhältnisse mit Hilfe des Plattenelektrometers, darauf dann mit Hilfe von Funken bestimmt.

Mit Plattenelektrometer bestimmt 2,184 bez. 2,856

„ Funken „ 2,16 „ 2,83

Differenz 1 % bez. 0,9 %

Ein Arbeiten mit Funken erfordert eine größere Zahl von Einzelmessungen, da diese größere Abweichungen voneinander zeigen können, als die Messungen mit dem absoluten Elektrometer; bei dem letzteren genügten 2 bis 3 Einzelbeobachtungen in den meisten Fällen.

Nach Fertigstellung des definitiven Widerstandes war es zunächst wichtig festzustellen, ob sich das Widerstandsverhältnis

bei Messungen von mehreren Stunden infolge Erwärmung änderte. Zu diesem Zweck wurde mehrere Stunden lang ein Strom unter einer Spannung von 60000 Volt durch den Widerstand geschickt, und in Zwischenräumen wurde schnell das Widerstandsverhältnis bestimmt. Da die Isoliermasse auch ein guter Wärmeisolator, behielt der Holzstab für kurze Zeit die höhere Temperatur, die etwa bei dem vorher durchgeschickten, stärkeren Strom auftrat, bei; eine schnell hinterher erfolgende Messung hätte also auch etwaige Veränderungen durch diese Temperatur nachweisen müssen; die Veränderungen, die auf diese Weise gemessen wurden, waren meist vernachlässigbar, die Erwärmung noch zu gering.

Tabelle 2.

	Werte von m (m n)	
Zu Beginn der Untersuchung	2,12	4,40
Nach 1 Stunde Stromdurchgang	2,13	4,41
„ 3 Stunden „	2,12	4,40
Am nächsten Tage nach weiterem 6stündigen Stromdurchgang	2,13	4,41

Das Mittel aus diesen Beobachtungen war 2,13 und 4,40, gültig für die Anfangsmessungen im Oktober; selbst für mehrere Stunden lang dauernde Messungen war das Widerstandsverhältnis genügend konstant.

Es blieb der Wunsch bestehen, noch direkt festzustellen, ob sich die Eichung der Meßwiderstände bei den hohen Spannungen änderte. Ein kleiner Holzwiderstand von $\frac{1}{8}$ der Länge des Meßwiderstandes, also von 23 cm ungefähr, der den gleichen Querschnitt und gleiche Beschaffenheit wie der Meßwiderstand besaß, wurde ganz genau wie dieser in Isoliermasse eingebaut und bei einer Spannung zwischen 5000 und 20000 Volt untersucht; der durch den Holzstab fließende Strom wurde mit einem Wiedemannschen Galvanometer gemessen. Die Stromstärke und der Spannungsabfall pro Zentimeter Länge des Holzstabes waren bei diesem kleinen Widerstand dieselben wie beim Meßwiderstand unter fünffach größerer Spannung.

Es ergab sich

Tabelle 3.

Volt	Strom in Skalenteilen α	Volt α	
5 470	42,5	129	
7 450	58	128	
10 330	80	129	Größte Abweichung:
12 850	101	127	$129 - 128 = 6,$
15 600	121	129	d. h. 4,7 Proz.
17 700	142	125	auf das Mittel 126.
20 220	165	123	
15 600	123	127	
9 870	77	128	

Unter genau denselben Versuchsbedingungen wurde jetzt dieselbe Messung wiederholt für den Meßwiderstand; dabei wurde die Spannung gemessen durch Verbinden der Punkte M und B mit Hilfe des bekannten Verhältnisses 4,40, dabei erhielt ich Tab. 4.

Die Zahlen dieser Tabelle sind Mittelwerte von je drei bis sechs Beobachtungen; es war schwierig, die hohen Spannungen genügend konstant zu halten. Die Messung war nur durchzuführen mit Assistenz eines zweiten Beobachters zur Beobachtung des einen Instrumentes.

Tabelle 4.

Volt	Strom in Skalenteilen α	Volt α	
92 800	231	40,2	Größte Abweichung:
78 300	181	40,5	$41,9 - 40,2 = 1,7,$
49 800	121	41,2	d. h. 4,3 Proz.
38 700	93	41,6	auf das Mittel 40,0.
28 100	67	41,9	

In Tab. 3 und 4 ist der Sinn der Abweichung des Quotienten $\frac{\text{Spannung}}{\text{Strom}}$ von der Proportionalität mit größer werdender

Spannung derselbe, ferner ist die Größe der Abweichung bei beiden Messungen ebenfalls gleich; denn

$$\text{für } \frac{20\,220}{5470} = 3,7 \text{ fache Spannungssteigerung zeigt die 1. Messung 4,7 Proz. Abweichung}$$

$$\text{für } \frac{92\,800}{28\,100} = 3,3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{2.} \quad \text{,,} \quad 4,3 \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

Weil nun bei erster Messung die Spannungsmessung direkt geschah, also einwandfrei auf etwa 1 Proz. richtig war, war auch die Spannungsmessung im zweiten Falle exakt, da die Abweichungen des Quotienten $\frac{\text{Spannung}}{\text{Strom}}$ bei beiden Messungen prozentual gleich groß waren. Die Abweichungen rührten also von der Versuchsanordnung her.

Daß der Mißwiderstand auch für stundenlangen Gebrauch konstantes Meßverhältnis zeigte, war vorhin besprochen worden; es erübrigt noch zum Schluß auch auf die Frage der Konstanz für längere Zeit einzugehen. Während der Monate Oktober bis Ende Januar betrug die größte beobachtete Abweichung vom Anfangswerte 3,9 Proz., und zwar trat diese ein nach einem besonders langen Gebrauche des Widerstandes; bei kürzerem und mehr normalem Arbeiten betrugen die Schwankungen nur die Hälfte. Im übrigen würden auch größere zeitliche Veränderungen keine Bedeutung haben, da schon von der anfänglichen Bestimmung des Widerstandsverhältnisses her alle Vorrichtungen vorhanden sind, die auch nachher zu dessen Bestimmung dienen. Eine solche Bestimmung des Widerstandsverhältnisses ließ sich je nach Übung in 10—20 Min. ausführen.

9. Es erschien wünschenswert die Brauchbarkeit der Methode an einer Anwendung zu zeigen; es wurden deshalb noch Funkenpotentiale in Luft und einigen festen Dielektrika bestimmt.

Die Messungen der Funkenpotentiale in *Luft* gehen aus von Werten, die schon früher festgestellt worden sind. Die gemeinschaftlichen Werte geben ein Urteil über die erreichte Genauigkeit.

Für normale Temperatur und Luftdruck ergibt sich folgende Tabelle für Kugelelektroden mit Radius r .

Tabelle 5.
Kilovolt. $r = 2,5$ cm.

Abstand der Kugeln cm	Heyd- weiller- Paschen	Eigene Messungen	Differenz	
0,1	32,7	32,0	2,2 %	Die größere Abweichung bei der ersten Messung er- klärt sich ohne Zwang durch die größere Unge- nauigkeit bei der Einstel- lung kleinerer Abstände.
0,12	38,4	37,8	1,6	
0,14	43,8	43,4	1	
0,16	48,6	48,1	1	

Die zwischen Kugeln verschiedener Radien ermittelten Funkenpotentiale sind in der Tab. 5 zusammengestellt. Die Messungen sind auf 2 Proz. genau, wie an verschiedenen Tagen angestellte Versuche bewiesen. Die mittlere Genauigkeit war sogar größer wie das folgende Beispiel, in dem je eine schlechte und eine gute Messung gegeben ist, erkennen läßt.

Kugelradius 2 cm. Abstand 2 cm.

5. November	57,4 Kilovolt	} Größte Abweichung 1,8 Proz.
6. "	57,3 "	
10. "	58,3 "	

Abstand 5 cm.

5. November	89,8 Kilovolt	} Größte Abweichung 0,5 Proz.
6. "	89,4 "	
7. "	89,6 "	

Tabelle 6.
Kilovolt. Radius r in cm.

Kugelabstand cm	$r = 1,0$ cm	$r = 2,0$ cm	$r = 2,5$ cm	$r = 3$ cm
1,2	35,4	38,0	38,0	37,8
1,4	38,7	43,4	43,4	43,4
1,6	41,4	47,5	48,1	48,4
1,8	—	51,5	53,5	54,5
2,0	—	54,5	57,7	58,7
2,5	—	61,4	67,0	69,6
3,0	—	66,7	73,0	78,0
3,5	—	70,6	78,2	84,2
4,0	—	73,6	82,4	89,4
4,5	—	75,7	86,0	93,8
5,0	—	77,9	89,6	—

Die Messungen von Funkenpotentialen in *festen Dielektrika* beziehen sich auf Glimmer, Paraffin, Hartgummi und Glas. Die Schwierigkeit bei diesen Messungen lag darin, daß die Funken über die Oberfläche der Dielektrika hinwegschlugen; ich benutzte im übrigen eine Anordnung, wie sie Almy¹⁾ beschrieben hat und wie sie in Fig. 7 abgebildet ist. Es stellte sich

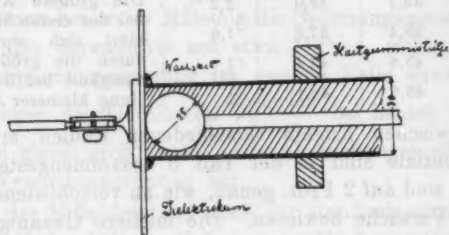


Fig. 7.

heraus, daß selbst verhältnismäßig reine und homogene Materialien große Unterschiede bezüglich der Durchschlagsfestigkeit aufweisen; in Hinsicht auf praktische Bedürfnisse erschien es mir richtiger, wohl gute, aber durchaus keine besonders peinlich präparierte Materialien zu untersuchen.

Ich gebe hier nur ganz kurz die gefundenen Zahlen:

1. Glimmer, Plattendicke 0,2—1 mm, Durchschlagspotentiale 25—54 Kilovolt.

2. Paraffin (Schmelzpunkt 52° C.), für je 0,1 mm (bis 1,2 mm) Dicke Durchschlagspotentiale von 8000 Volt \pm 40 Proz.

3. Hartgummi, Plattendicke 0,25—0,5 mm, Durchschlagspotentiale 22—31 Kilovolt.

4. Glas, a) gewöhnliches Plattendicke 1—5 mm, Durchschlagspotentiale 40—90 Kilovolt; b) Jenenser 386^{III}, Röhren von 0,4 mm Wandstärke, Durchschlagspotential 82 Kilovolt.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß zur Regulierung und allmählichen Erhöhung des Potentials eine Vorrichtung nach Fig. 8 angebracht war; diese Vorrichtung war namentlich für größere Elektrizitätsmengen viel brauchbarer als die gewöhnliche Spitzenanordnung. Sie besteht aus einem Holzwiderstand,

1) J. E. Almy, Ann. d. Phys. 1. p. 508. 1900.

der zur Herstellung eines bestimmten Widerstandes mit Graphit eingerieben wurde; ein federnd anliegender Bügel, der zur Erde abgeleitet war, gestattete verschiedene Längen und damit auch verschiedene Widerstandswerte einzuschalten.

10. Außer der in dieser Arbeit beschriebenen Meßmethode wurde noch eine zweite direkte Methode bei einer Reihe von Messungen untersucht, die jedoch kein brauchbares Resultat ergeben hat. Hierbei wurde das Spiegelelektrometer, das nachher mit Abänderung auch bei der definitiven Meßmethode benützt wurde, vollständig in gut isolierendes Öl untergetaucht. Schon bei verhältnismäßig kleinen Spannungen traten dabei im Öl Konvektionsströme nach den abgeleiteten Gefäßwänden ein, die zuerst immerhin noch eine Einstellung nicht hinderten; der Spiegel des Elektrometers konnte durch eine planparallele Glasscheibe, die in die Gefäßwand eingekittet war, durch das Öl hindurch beobachtet werden.

Mit steigendem Potential jedoch kam das Öl in wirbelnde, kochende Bewegung; eine korrekte Messung war nicht mehr möglich. Außerdem trat durch diese Konvektionsströme ein derartiger Verlust ein, daß das zu erreichende Potential weit unter 90000 Volt blieb. Es wurden Versuche mit Terpentin, Petroleum und Paraffinöl gemacht; bei allen drei Materialien wurde dieselbe Erscheinung beobachtet. Auch die Erwartung, daß ein dickeres Öl sich günstiger verhalten würde, wurde nicht erfüllt; das an und für sich schon ziemlich dickflüssige Paraffinöl wurde bei einem Versuch durch aufgelöstes Paraffin noch zähflüssiger gemacht. Auch hier trat durch unerwünschte Bewegungen in der Flüssigkeit ein Mißerfolg auf, ganz ab-

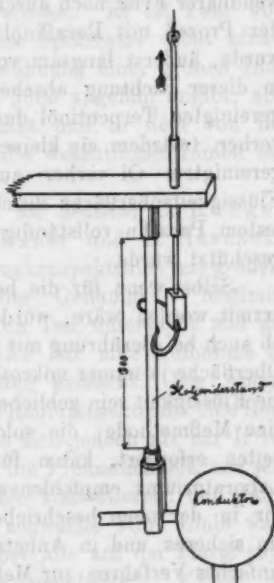


Fig. 8.

gesehen davon, daß es mir nicht geglückt war, ein vollständig klares Material zu erhalten.

Die Vermutung lag nahe, daß in dem Öl suspendierte Fremtteilchen die Ursache der Strömung seien. Eine gewöhnliche Filtration durch Papier half jedoch nichts, wie ein Versuch zeigte; ich griff daher zur Filtration durch eine Tonzelle unter Druck.¹⁾ Dabei ließ sich Terpentin in praktisch anwendbarer Frist noch durch die Tonzelle pressen, dagegen ging der Prozeß mit Paraffinöl, selbst wenn es auf 50° erwärmt wurde, äußerst langsam vor sich, weshalb ich von Versuchen in dieser Richtung absehen mußte. Auch zeigte sich beim gereinigten Terpentinöl durchaus kein anderes Verhalten als vorher, trotzdem ein kleines Versuchsgefäß ganz sorgfältig mit gereinigtem Öl vorher ausgespült war und u. a. auch die Flüssigkeitsoberfläche durch eine darauf gegossene Schicht von festem Paraffin vollständig gegen Staubteilchen aus der Luft geschützt wurde.

Selbst wenn für die benützte kleine Menge Öls ein Erfolg erzielt worden wäre, würde es doch fraglich geblieben sein, ob auch bei Berührung mit einem großen Instrument, an dessen Oberfläche ja immer mikroskopisch kleine Fremtteilchen haften, die Flüssigkeit rein geblieben wäre. Auf jeden Fall aber würde eine Meßmethode, die solch peinliches und langwieriges Arbeiten erfordert, kaum für die praktischen Bedürfnisse des Laboratoriums empfehlenswert gewesen sein; dagegen haben wir in der oben beschriebenen Methode des Potentialabfalles ein sicheres und in Anbetracht der hohen Spannungen auch einfaches Verfahren zur Meßung solcher Spannungen gefunden.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet meinem herzlichen Danke gegen Hrn. Prof. Wien für die lebenswürdige Anregung und Unterstützung bei den Arbeiten Ausdruck zu geben.

Würzburg, Physikalisches Institut, Februar 1903.

1) Ann. d. Phys. 7. p. 156. 1902.

(Eingegangen 28. Mai 1903.)

8. *Über das Funkenspektrum des Radiums;* *von C. Runge und J. Precht.*

Das Funkenspektrum des Radiums ist bisher am besten von E. Demarçay¹⁾ untersucht worden. Er ist zwar über den blauen und violetten Teil des Spektrums nicht hinaus gegangen, wenn man von der Erwähnung einer grünen Linie absieht, deren Wellenlänge er auf 5665 ungefähr angibt; aber er hat das reinste Material gehabt und in dem von ihm untersuchten Teil des Spektrums alle wesentlichen Linien aufgefunden.

Außer E. Demarçay sind zu nennen: C. Runge²⁾, G. Berndt³⁾, A. Miethe⁴⁾, F. Exner und E. Haschek.⁵⁾ Runge hat drei Hauptlinien des Funkenspektrums mit größerer Dispersion und dementsprechender Genauigkeit bestimmt. Berndt hat auch den ultravioletten Teil untersucht und gibt eine Linie bei 2706,6 an. Miethe hat eine Aufnahme auf gelb und rot empfindlichen Platten gemacht. Die Angabe Miethes, daß seine Aufnahme des Radiumspektrums eine Reihe von roten Radiumlinien zeigt, hat sich jedoch als ein Irrtum herausgestellt. Hr. Miethe hatte die Freundlichkeit, uns seine Platte zu schicken und wir konnten konstatieren, daß darauf die gelbe Radiumlinie 5814 als schwache feine Linie wahrgenommen werden konnte, daß aber alle auf der Platte sichtbaren roten Linien dem Baryum angehörten. Exner und Haschek führen 17 Linien auf, von denen wir aber nur fünf als Radiumlinien zugeben möchten. Nur diese stimmen mit unseren Messungen überein und haben, obgleich die kräftigsten Radiumlinien dabei sind, bei Exner und Haschek so geringe

1) E. Demarçay, Compt. rend. 127. p. 1218. 1898; 129. p. 716. 1899; 131. p. 258. 1900.

2) C. Runge, Ann. d. Phys. 2. p. 742. 1900.

3) G. Berndt, Physik. Zeitschr. 2. p. 180. 1900.

4) A. Miethe, Physik. Zeitschr. 2. p. 267. 1900.

5) F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen. 2. Teil. p. 150. 1902.

Intensität, daß die übrigen Linien dadurch unwahrscheinlich werden.

Wir haben das Funkenspektrum meistens mit einem Induktor von etwa 15 cm Schlagweite erzeugt. Radiumbromid, von Hrn. Giesel in Braunschweig uns freundlichst zur Verfügung gestellt, wurde in eine Platinschlinge eingeschmolzen, indem wir durch die Schlinge einen elektrischen Strom schickten. Der Funke sprang zwischen der Schlinge und einem Platindraht über, der mit dem anderen Pol des Induktoriums verbunden war. Im sekundären Stromkreis befand sich eine Leydener Flasche, eine Funkenstrecke und eine regulierbare Selbstinduktion. Funkenstrecke und Selbstinduktion wurden so bemessen, daß die Luftlinien verschwanden.

Das Spektrum ist mit zwei verschiedenen Rowlandschen Gittern aufgenommen, einem Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius und etwa 110 000 Furchen, und einem kleineren Konkavgitter mit 1 m Krümmungsradius und etwa 45 000 Furchen. Die Aufstellung beider Gitter ist fest. Das heißt Spalt, Gitter und Kamera sind fest miteinander verbunden, und Spalt und Kamera liegen auf dem Rowlandschen Kreise (wenn man von der Abweichung vom Rowlandschen Kreise absieht, die durch das Zunehmen des Furchenabstandes von der einen Seite des Gitters zur anderen bewirkt wird).

Zwischen Funken und Spalt waren zwei Quarz-Zylinderlinsen so angeordnet, daß die Abbildung des Funkens im Spektrum möglichst stigmatisch wurde. Man braucht zu dem Ende nur vor dem Spalt ein astigmatisches Bild des Funkens zu erzeugen, dessen eine Brennnlinie in dem Spalt liegt, während die andere Brennnlinie in geeigneter Entfernung vor den Spalt fällt. Allerdings ist es schwer, die stigmatische Abbildung für alle Teile des Spektrums zugleich zu erreichen. Aber es gelingt doch wenigstens in einem Teile stigmatische Abbildung zu erzielen und in den anderen Teilen den Astigmatismus, der ohne die Zylinderlinsen vorhanden sein würde, wesentlich zu verringern. Die stigmatische Abbildung hat den ganz wesentlichen Vorteil, daß die Linien, die den verschiedenen Teilen des Funkens entspringen, sich im Spektrum differenzieren. Man kann z. B. die Platinlinien durch den Anblick ohne weiteres von den Linien unterscheiden, die von der Salzperle

berühren. Oder wenn die Luftlinien nicht völlig zum Verschwinden gebracht sind, so läuft man keine Gefahr, sie mit Salzlinsen zu verwechseln.

Wir haben das Spektrum auch dadurch erzeugt, daß wir, wie es von Miethe vorgeschlagen ist, einen Tropfen Salzlösung zwischen die Platinstifte eines Hammerunterbrechers brachten, der einen Gleichstrom mit Kapazität und Selbstinduktion unterbricht. Aber die Resultate waren nicht so brauchbar, als wenn der Funken direkt von der Salzperle übersprang. Es ist freilich wahr, daß die Perle dabei immer auch bis zu einem gewissen Grade verspritzt wird. Man sieht im Dunkeln den Boden unter der Perle mit einem Sternhimmel von leuchtenden Pünktchen übersät. Aber man kann diese Teilchen wieder sammeln und noch einmal verwenden. Wir pflegten zu dem Zweck ein großes Glimmerblatt möglichst nahe unter dem Funken anzubringen.

Die folgende Tabelle enthält unsere Messungen. Die Intensitäten sind in Stufen von 1—10 wachsend angegeben. Nur bei den sehr kräftigen Linien sind größere Zahlen gewählt, um annähernd eine Vorstellung von der viel größeren Lichtstärke zu geben.

Als Normalen wurden die von H. Kayser gemessenen Linien des Spektrums von Eisen ¹⁾, von Platin ²⁾ und von Iridium ²⁾ benutzt.

Der mittlere Fehler derjenigen Linien, die mit dem großen Gitter bestimmt werden konnten, ist natürlich erheblich kleiner, als der mittlere Fehler der übrigen Linien. Bei der Bestimmung des mittleren Fehlers haben wir daher diese beiden Gruppen von Linien getrennt behandelt. Der mittlere Fehler der Gewichtseinheit wurde zugleich für alle Linien derselben Gruppe aus den Abweichungen der einzelnen Messungen von ihren Mitteln berechnet. Das Gewicht jeder einzelnen Linie ergab sich dann daraus, wie oft sie aus verschiedenen Aufnahmen bestimmt worden war. Nur haben wir dabei den Aufnahmen auf Glasplatten das doppelte Gewicht der Aufnahmen auf lichtempfindlichen Häuten gegeben, die bei dem kleinen Gitter auch mit verwendet worden sind.

1) H. Kayser, Ann. d. Phys. 3. p. 195. 1900.

2) H. Kayser, Abhandlungen d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin II. p. 1—44. 1897.

Wellenlänge	Inten- sität	Mittlerer Fehler	Bemerkungen
5813,85	10	0,10	Demarçay: 5665 (ungefähr).
5660,81	10	0,08	
5616,73	8	0,13	
5601,72	6	0,13	
5556,17	6	0,08	
5553,81	2	0,13	
5502,07	8	0,13	
5488,83	1	0,13	
5482,15	2	0,13	
5406,78	8	0,10	
5400,31	8	0,10	
5319,69	6	0,10	
5283,42	5	0,10	
5264,57	3	0,10	
5205,96	4	0,10	
5097,49	6	0,13	
5081,20	5	0,13	
5041,52	3	0,13	
4982,10	3	0,10	
4971,88	4	0,10	
4918,61	2	0,10	
4862,25	1	0,13	Demarçay: 4826,3 (Int. 10), Runge: 4826,14 (mittl. Fehler 0,06), Runge und Precht (Bunsenflamme): 4826.
4856,25	8	0,13	
4837,59	1	0,13	Demarçay: 4726,9 (Int. 5) ist vermutlich Ba. Wir haben hier 4726,56 (mittl. Fehler 0,16, Int. 2) gemessen, über- einstimmend mit Ba 4726,63 (Kayser und Runge).
4826,118	10	0,014	
—	—	—	Demarçay: 4699,8 (Int. 3).
4702,05	1	0,13	
4699,43	5	0,13	Demarçay: 4692,1 (Int. 7) ist vermutlich Ba. Wir finden 4691,73 (Int. 1, mittl. Fehler 0,22), übereinstimmend mit Ba 4691,74 (Kayser und Runge).
—	—	—	
4682,359	50	0,015	Demarçay: 4683,0 (Int. 14), Runge: 4682,346 (mittl. Fehler 0,009), Exner und Haschek: 4682,41 (Int. 1), Runge und Precht (Bunsenflamme): 4680.

Wellenlänge	Inten- sität	Mittlerer Fehler	Bemerkungen
4641,41	6	0,13	Demarçay: 4641,9 (Int. 4).
—	—	—	Demarçay: Band 4631,0 bis 4621,9, Maximum 4627,5 (Int. 4). Auf unseren Aufnahmen nicht zu sehen.
4533,827	10	0,014	Demarçay: 4533,5 (Int. 9).
—	—	—	Demarçay: Band 4463,7 bis 4390, Maximum 4455,2 bis 4453,4. Auf unseren Aufnahmen nicht zu sehen.
4436,489	20	0,014	Demarçay: 4436,1 (Int. 8).
4340,830	50	0,012	Demarçay: 4340,6 (Int. 12).
4010,53	2	0,11	
4009,31	1	0,11	
—	—	—	Exner und Haschek geben hier 3993,25 (Int. 3) und bemerken ausdrücklich, daß diese Linie nicht mit Ba 3993,69 koinzidiert. Auf unseren Aufnahmen ist neben der Ba-Linie an der betreffenden Stelle keine Linie zu sehen.
3814,578	100	0,015	Demarçay: 3814,7 (Int. 16), Runge: 3814,591 (mittl. Fehler 0,016), Exner und Haschek: 3814,62 (Int. 3).
3649,748	50	0,013	Demarçay: 3649,6 (Int. 12), Exner und Haschek: 3649,33 (Int. 2).
2836,568	5	0,014	
2816,68	2	0,16	Exner und Haschek: 2816,25 (Int. 2).
2813,836	10	0,014	Exner und Haschek: 2813,60 (Int. 1). Die relativen Intensitäten der letzten beiden Linien sind bei Exner und Haschek wesentlich andere.
2709,045	8	0,019	Berndt: 2706,6 (Int. 1). Die Abweichung der Berndtschen Messung von der unsrigen ist eigentlich zu groß, um anzunehmen, daß er dieselbe Linie beobachtet hat. Auch ist nicht einzusehen, warum er nicht die stärkere Linie 2813,8 gesehen hat.

Wir haben schon in unserer Arbeit über die Stellung des Radiums im periodischen System erwähnt¹⁾, daß die kräftigsten Linien sich zu drei Paaren zusammenfassen lassen, die gewissen Paaren im Spektrum von Mg, Ca, Sr, Ba entsprechen.

1) C. Runge u. J. Precht, Physik. Zeitschr. 4. p. 285. 1903.

Die Schwingungszahlen dieser Linien sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Wellenlänge	Schwingungszahl pro Zentimeter Weglänge in Luft	Schwingungszahl pro Zentimeter Weglänge im Vakuum	Differenzen der Schwingungs- zahlen	Mittlerer Fehler der Differenz
5813,85	17200,30	17195,62	} 4857,17	0,31
4533,327	22058,86	22052,79		
4682,359	21356,76	21350,90	} 4857,02	0,12
3814,578	26215,22	26207,92		
4436,489	22540,34	22534,15	} 4857,84	0,12
3649,748	27399,15	27391,49		

Man sieht, daß die drei Schwingungsdifferenzen, soweit die Genauigkeit der Messungen reicht, miteinander übereinstimmen.

Für die grünen und gelben Linien haben wir die Platten und lichtempfindlichen Häute mit Äthylrot sensibilisiert.

Der Umstand, daß Demarçay die zwei Bänder bei 4627 und 4454 gesehen hat, die unseren Aufnahmen fehlen, erklärt sich vielleicht dadurch, daß er das Radiumchlorid, wir dagegen das Radiumbromid verwendet haben. Merkwürdig ist die verhältnismäßig große Intensität, die Demarçay für die Baryumlinien 4726,6 und 4691,7 findet, während die kräftige Baryumlinie 4554,2 sehr schwach war. Dies hat ihn wohl veranlaßt, die Linien für Radiumlinien zu halten. Daß sie in Wahrheit Baryumlinien sind, halten wir für sicher, erstens wegen ihrer geringen Intensität auf unseren Aufnahmen, und zweitens wegen der genauen Übereinstimmung ihrer Wellenlängen mit denen der Baryumlinien.

Von allen starken Radiumlinien kann man nach unseren Messungen mit Sicherheit behaupten, daß sie sich nicht unter den von Rowland gemessenen Sonnenlinien finden.

Hannover, Physikalisches Institut, Juni 1903.

(Eingegangen 11. Juni 1903.)

9. Über neue Wirkungen bekannter Strahlenarten¹⁾; von L. Zehnder.

Im Anschluß an seine Untersuchungen über die „Nachfarben“ hat Goldstein in einem Aufsatz: „Über umkehrbare Lichtwirkungen“²⁾ gezeigt, daß Bromsilber und Chlorsilber durch Kathodenstrahlen und durch diffuses Tageslicht verschieden beeinflußt werden. Es ließen sich nämlich diese Salze, wenn sie durch Kathodenstrahlen oder durch Tageslicht geschwärzt waren, wieder regenerieren, durch ihr ganzes Innere hindurch, so daß nur die belichtete Oberfläche geschwärzt blieb, vorausgesetzt daß dieselben in einer zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen dem Licht ausgesetzt wurden.

Die Verschiedenheit der Wirkungen verschiedener Strahlenarten auf die gewöhnlichen photographisch empfindlichen Schichten geht auch aus folgenden Beobachtungen hervor:

1. *Trockenplatten* (Bromsilberschichten). Auf gewöhnlichen Trockenplatten können durch sichtbares (langwelliges) und durch ultraviolettes (kurzwelliges) Licht, durch Kathodenstrahlen, durch Kanalstrahlen, durch Röntgenstrahlen und durch Radiumstrahlen Gegenstände, die zwischen der betreffenden Strahlenquelle und der Trockenplatte sich befinden, in bekannter Weise abgebildet werden. Bei schwachen und bei starken Bestrahlungen zeigen aber die Wirkungen dieser verschiedenen Strahlenarten eigentümliche Verschiedenheiten.

Bei kräftiger Bestrahlung mit sichtbarem (langwelligem) Licht erhält man während des Entwickelns die bekannten Solarisationserscheinungen, nämlich eine Umkehrung des Bildes, und zwar in erster Linie ein anormales Bild auf der Vorderseite, während die nicht unmittelbar belichtete Rückseite, die der Glasfläche anliegt, noch das normale Bild entstehen läßt.

Die durch ultraviolettes (kurzwelliges) Licht kräftig bestrahlte Trockenplatte läßt aber während des Entwickelns auf der Vorderseite das normale, auf der Rückseite das anormale Bild entstehen. Wird also auf einer Trockenplatte

1) Vgl. meine vorläufige Mitteilung in Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 5. p. 35. 1903.

2) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 182. 1901.

ein ganzes Spektrum entworfen und werden durch die Lichtstrahlen verschiedener Wellenlängen bei genügender Intensität Gegenstände auf der Trockenplatte abgebildet, so erscheinen während des Entwickelns auf der Vorderseite der Trockenplatte bei den sichtbaren Lichtstrahlen anormale, bei den ultravioletten Lichtstrahlen normale Bilder; auf der Rückseite der Trockenplatte kommen dagegen die Bilder bei den langwelligen Lichtstrahlen normal, bei den kurzwelligen anormal zum Vorschein. Je nach der Intensität der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und der Dauer des Entwickelns kann auch hinten und vorn nacheinander das anormale Bild entstehen. Das Fixieren ändert in der Regel das Bild.

Werden Trockenplatten von kräftigen Kathodenstrahlen getroffen, so entstehen Schwärzungen schon vor dem Entwickeln. Beim Entwickeln verhält sich die Vorderseite anormal, die Rückseite normal. Fixieren ändert in der Regel das Bild. In der Durchsicht waren die Kathodenstrahlenflecke dunkler als ihre Umgebung.

Eine mit Kanalstrahlen stark bestrahlte Trockenplatte läßt auf der Vorderseite normale, auf der Rückseite anormale Entwicklung des Bildes zu stande kommen. War die Intensität der Kanalstrahlen eine sehr große, so erkennt man schon vor dem Entwickeln einen deutlichen schwarzen Fleck auf der Bromsilberschicht, da wo die Kanalstrahlen die Trockenplatte trafen. Beim Entwickeln wurde dieser Fleck nicht merklich dunkler, unter Umständen sogar heller. Um ihn herum entstand ein dunkler werdender Ring. Nach einer sehr kräftigen Kanalstrahlenwirkung ist auf der Rück- und auf der Vorderseite der Bromsilberschicht nacheinander anormales Entwickeln des Bildes wahrzunehmen. Zugleich erkennt man eine starke Strukturänderung in der Bromsilberschicht, die an ein Zerfressenwerden der Schicht erinnert. Eine nach dem Fixieren getrocknete Trockenplatte zeigte außerdem da, wo sie von intensiven Kathoden- und Kanalstrahlen getroffen worden war, verschiedene kräftige Oberflächenfarben.

Die von intensiven Röntgenstrahlen getroffenen Trockenplatten lassen da, wo die Intensität dieser Strahlen die größte war, eine Schwärzung der Bromsilberschicht erkennen schon vor dem Entwickeln. Beim Entwickeln erhielt ich auf der Vorderseite ein anormales, auf der Rückseite aber das gewöhnliche normale Bild.

Durch Radiumbestrahlung ergaben sich vorerst keine ähnlichen Solarisationserscheinungen. Vielleicht war diese Bestrahlung noch nicht kräftig genug.

Den beschriebenen Wirkungen zufolge ist also die Reihenfolge der Bilderumkehr auf der Vorder- und auf der Rückseite der Trockenplattenschicht bei den verschiedenen Strahlenarten verschieden. Auf der Vorderseite kehrt sich das Bild zuerst um, wird also anormal, bei dem sichtbaren langwelligen Licht, bei Kathodenstrahlen, bei Röntgenstrahlen; auf der Rückseite erscheint dagegen das Bild zuerst anormal bei ultravioletttem Licht und bei Kanalstrahlen. Es erscheint nicht undenkbar, daß man für alle diese Strahlenarten die Intensitäten bis zu einem Grade bringen kann, bei dem die Bilderumkehr sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite der Bromsilberschicht erfolgt.

2. *Positivpapiere* (Chlorsilberschichten). Die Positivpapiere werden im allgemeinen durch die oben genannten Strahlenarten stärker geschwärzt bez. gefärbt als die Trockenplatten, vorausgesetzt, daß letztere nicht entwickelt werden. Dabei ist aber die Färbung durch verschiedene Strahlenarten eine verschiedene. Celloidinpapier wird durch Kathodenstrahlen braun, durch weißes Licht violett gefärbt.

Wenn man Positivpapiere zuerst von kurzwelligem (ultravioletttem) Licht oder von Kathodenstrahlen oder von Kanalstrahlen oder von Röntgenstrahlen oder von Radiumstrahlen bestrahlen läßt und dieselben nachher gewöhnlichem weißem Licht aussetzt, so sind sie durch die genannte Behandlung für daß weiße Licht unempfindlicher geworden. Hat man durch eine jener Strahlenarten auf Positivpapier ein Bild hervorgerufen und legt man nunmehr das Positivpapier an weißes (Tages-)Licht, so färben sich die nicht von jenen Strahlen getroffenen Stellen des Papiers dunkler als die übrigen, und es kehrt sich dadurch im allgemeinen das Bild um. Die von jenen anderen Strahlenarten getroffenen Stellen können sogar unter der Lichtwirkung verblassen, also heller werden als zuvor.

Nach kräftiger Bestrahlung mit jenen oben genannten Strahlenarten erkennt man auf glänzenden Positivpapieren Änderungen der Spiegelungen und sogar neue Oberflächenfarben, letzteres namentlich bei Kathodenstrahlen und ganz besonders bei Kanalstrahlen. Bei weniger kräftigen Bestrahlungen zeigen sich

diese Erscheinungen erst nach der darauffolgenden Belichtung mit weißem Licht. Das Fixieren ändert in der Regel das Bild. Bei Röntgenbestrahlung habe ich eine Änderung der Spiegelung oder eine neue Oberflächenfarbe bis dahin nicht beobachtet.

Verschiedene Kopierpapiere, wie Celloidin-, Aristo-, Solio-, Rembrandtpapier etc. lassen im allgemeinen analoge Wirkungen erkennen; sie unterscheiden sich voneinander nur durch eine größere oder geringere Empfindlichkeit für die verschiedenen Strahlenarten. Für die gewöhnliche Lichtempfindlichkeit gilt ihre oben gewählte Reihenfolge. Das Positivpapier von „Wynnes Expositionsmesser“ ist nicht nur für gewöhnliches Licht, sondern auch für Röntgenstrahlen und für Radiumstrahlen viel empfindlicher, als jene anderen Positivpapiere, während es für Kathodenstrahlen viel unempfindlicher ist als beispielsweise das Celloidin- und das Aristopapier.

Mit Wynnepapier, das zuerst von Röntgenstrahlen, dann von weißem Licht getroffen wurde, fand ich jene oben erwähnte Umkehr des Bildes nicht. Dagegen zeigte hier Aristopapier die Umkehr besser als Celloidinpapier, während bei Kathodenstrahlen das Celloidinpapier die Umkehr deutlicher erkennen ließ als Aristopapier. Die Wirkung der Röntgenstrahlen wurde durch die Positivpapiere ziemlich stark absorbiert, so daß z. B. nach Durchsetzen von fünf solchen Papieren die Wirkung ganz deutlich schwächer wurde.

Wenn das Wynnepapier zuerst mit Radiumstrahlen, dann mit weißem Licht bestrahlt wurde, so ließ sich gleichfalls eine Umkehr des Bildes nicht erkennen.

Bei Kathodenstrahlen und bei Kanalstrahlen fand ich keine Wirkungen durch die Papierschichten der von mir benutzten Positivpapiere hindurch, wenn ich etwa diese Papiere von ihrer Rückseite mit den genannten Strahlenarten bestrahlte. Es spricht wohl dieses Verhalten gegen eine starke Erwärmung der Papierschichten durch jene Strahlenarten. Dagegen erzeugen kräftige Kanalstrahlen — viel mehr als die Kathodenstrahlen — auf einem weißen Papier einen grauschwarzen Fleck, der um so dunkler wird, je größer die Intensität der Kanalstrahlen ist. Nach sehr langer Exposition glänzt dieser Fleck und zeigt eine Spiegelung; am Licht verändert er sich nicht merklich.

München, Physikal. Institut der Universität, Juni 1903.

(Eingegangen 17. Juni 1903.)

10. Eine einfache Form des Wehneltunterbrechers; von L. Zehnder.

Bei sehr starker Beanspruchung werden die Wehneltunterbrecher der mir bekannten Konstruktionen in der Regel bald unbrauchbar, indem zum Beispiel der Specksteinzylinder, durch den der Platindraht eingeschoben wird, die „Düse“, ausgefressen, die die positive Zuleitung von der Säure isolierende Hartgummiröhre da und dort durchschlagen wird. Ich habe deshalb den Wehneltunterbrecher in nachstehend beschriebene neue, von jedem Mechaniker leicht herstellbare Form gebracht, die haltbar ist, bei der aber namentlich leicht und mit den geringsten Kosten die verschleißenden Teile ersetzt werden können.

Eine (5 mm dicke) Messingstange S (Fig. 1) trägt oben die Klemme für die Zuleitung des (positiven) Stromes, unten den beispielsweise etwa 1 mm dicken, mit Hartlot (Silber) eingelöteten Platindraht P . Die Stange wird geführt in einem Messingrohr M (von 8 mm lichter Weite), das oben und unten verengt ist, so daß oben die Stange S , unten der Platindraht P in genau passenden Löchern geführt werden. Die untere Einschnürung des Messingrohres M muß aus der Rohrweite sehr allmählich und stetig in die enge Öffnung für den Platindraht P übergehen (Fig. 2), damit beim Einstecken der Stange S in das Rohr der Platindraht leicht den Weg in die für ihn bestimmte Öffnung und in die Düse finde.

Das Messingrohr hat oben zwei seitliche Löcher $L L$, bis zu denen dasselbe von oben her aufgeschnitten ist und federt, so

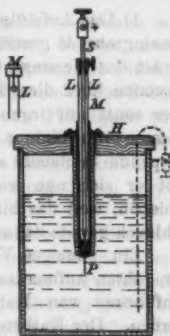


Fig. 1.

daß die Messingstange in ihrer Höhe verschoben, also auf jede gewünschte Stromstärke eingestellt werden kann, zugleich aber in jeder Lage festgeklemmt wird. Ein Ring *R* mit Klemmschraube *K* und Beilager (zur Schonung der Stange *S*) wird in der gewählten Stellung so auf der Stange festgeklemmt, daß letztere unter keinen Umständen infolge der Erschütterungen beim Arbeiten des Unterbrechers tiefer herabsinken kann.

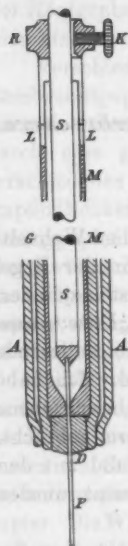


Fig. 2.

Ein auf den Platindraht genau passender Specksteinzylinder, der unten konisch zugespitzt ist, die Düse *D* (Fig. 2), bildet den Abschluß gegen die Schwefelsäure. Das Messingrohr *M* wird vermittelt einer Scheibe auf dem paraffinierten und mitisolierendem Asphaltlack überzogenen Holzdeckel *H* (oder auf einem entsprechenden Hartgummi-, Porzellan- oder Glasdeckel) befestigt, wie Fig. 1 zeigt. Über das Messingrohr *M* und die Specksteindüse *D* wird nun ein weicher, nicht zu dünnwandiger Gummischlauch *G* gezogen¹⁾, der etwas enger

1) Das Aufstülpen des engeren Gummischlauches *G* auf das weitere Messingrohr *M* geschieht am bequemsten in folgender Weise: Man verbindet das Messingrohr ohne die Stange *S* durch einen bei *L L* fest aufgesetzten über diese Löcher geschobenen Schlauch mit der Wasserleitung oder sonst mit irgend einem Wasserreservoir und läßt durch das Rohr Wasser von einigen Metern Wasserdruck strömen. Wird der aufzustülpende Schlauch am einen Ende mit einer Klemme verschlossen, so läßt er sich nun vom anderen Ende her ganz bequem auf das Rohr schieben, weil das hindurchströmende Wasser sich Weg bahnt, also den Schlauch gerade da ausweitet, wo er über das Rohr geschoben werden soll.

Ein analoges Verfahren, auf das ich befreundete Mediziner schon vor Jahren aufmerksam machte, sollte im Krankenhaus zur schmerzlosen Einführung von Kathetern in die entsprechenden Kanäle angewandt werden. Der Katheter wird durch einen Schlauch mit einem einige Meter höher befindlichen Reservoir verbunden, in dem sich ein passendes Desinficiens (eventuell ein Anästhetikum) befindet. Das letztere strömt also aus dem Katheter aus. Führt man nunmehr den Katheter in den Kanal ein, so entsteht im Innern des Kanals ein annähernd hydrostatischer Druck, der alle Gewebe gleichmäßig und daher um so schmerzloser er-

ist als die Düse. Dieser Schlauch reicht oben bis in den Deckel *H* hinein. Endlich wird der Schlauch eingehüllt von einer ebenso langen Glasröhre *A*, die unten eingezogen ist, so daß sie den Gummischlauch *fest* auf die Düse *D* preßt (Fig. 2). Die Säure kann nunmehr höchstens durch die enge Düsenöffnung am Platindraht *P* vorbei zur Zuleitungsstange *s* und zum Messingrohr *M* vordringen. Damit dies möglichst wenig geschehe, wird dieses Messingrohr vor dem Zusammenstecken des Apparates bis zu den Löchern *L* mit Wasser gefüllt.

Die negative Elektrode wählt man zweckmäßig als Bleiplatte (in der Fig. 1 punktiert) oder, wenn man den Unterbrecher für Dauerbetrieb einrichten will, wie bekannt als Bleischlangenrohr, dessen 6—8 Windungen durch dicken Bleidraht in einigen Millimeter Abstand voneinander gehalten werden, durch welches Schlangenrohr man während des Betriebes kaltes Wasser fließen läßt (auch Lufthindurchsaugen kühlt etwas ab). Als Gefäß des elektrolytischen Unterbrechers kann ein einfaches Elementenglas Verwendung finden, das die übliche oder eine etwas verdünnte Akkumulatorensäure enthält.¹⁾

Wird der Unterbrecher nicht gebraucht, so empfiehlt es sich, den Deckel mit der positiven Elektrode aus der Säure herauszuheben, damit nicht im Laufe der Zeit diese Elektrode

weiterrt, je geringer er selber ist. Nach diesem Verfahren können mit großer Leichtigkeit Katheter in den Kanal eingeführt werden, auch weitere Katheter als nach den bisherigen Methoden. Strömt die Flüssigkeit überdies aus der Spitze des Katheters aus, so bahnt sich diese Spitze selber ihren Weg. Denn der durch die ausströmende Flüssigkeit entstehende Druck verhindert die unmittelbare Berührung von Katheterspitze und Gefäßwand. Es sind demnach durch die Kathetereinführung selber bewirkte Verletzungen, besonders wenn jene durch Laien vorgenommen werden soll, fast ausgeschlossen.

1) Nimmt der Arzt die in Fig. 1 gezeichnete positive vom Deckel *H* losgelöste Elektrode und als negative Elektrode einen einfachen mit Klemme versehenen Bleistreifen nebst etwas konzentrierter Schwefelsäure ins Privatkrankenhaus mit, das eine elektrische Lichtleitung zur Verfügung hat, so kann er sich in jedem Einmacheglas oder dergleichen den Wehneltunterbrecher zusammenstellen und damit einen kleinen Induktor für Röntgenaufnahmen betreiben (z. B. Klingelfuss, 10 cm). Für den provisorischen Anschluß seiner Leitung an das stromabgebende (städtische) Netz wird derselbe einen Angestellten des betreffenden Elektrizitätsnetzes herbeiziehen.

von der Säure angegriffen werde. Zweckmäßig erscheint es, um dieses Auseinandernehmen zu vermeiden, die Messingstange *S* und das Messingrohr *M* durch entsprechende Kupferstange und Kupferrohr zu ersetzen, die innen und außen stark verbleit sind. Ist auch die feine Öffnung im Rohr *M* für den Platindraht *P* und die Lötstelle dieses Platindrahtes genügend verbleit, so findet die verwendete Säure keine Teile mehr, an denen sie die positive Elektrode angreifen könnte.

Die Öffnung der Düse *D* wird bei starkem Gebrauch nach und nach erweitert. Es dringt dann die Säure reichlicher zu der Stange *S*, die schließlich auch als Elektrode fungiert — wie der Platindraht — und also stark angegriffen wird. Es ist deshalb zweckmäßig, jene Düse durch eine neue zu ersetzen, bevor sie zu sehr ausgeweitet ist.¹⁾

München, Physik. Inst. d. Univ., Juni 1903.

1) Die nach meinen Angaben hergestellten Specksteindüsen liefern Böhm & Wiedemann in München für etwa 30 Pfennige das Stück. Auch das untere Ende des Gummischlauches wird mit der Zeit zerfressen. Man ersetzt nur das unterste Stück desselben auf etwa 4–5 cm Länge.

(Eingegangen 17. Juni 1903.)

11. Eine indirekte Methode zur Bestimmung der Temperatur von Büdern flüssiger Luft; von U. Behn und F. Kiebitsz.

§ 1. Zur Messung tiefer Temperaturen dient in erster Linie das Gasthermometer.¹⁾ Ist eine geringere Genauigkeit ausreichend, so verwendet man elektrische Methoden: Widerstandsthermometer oder Thermoelemente²⁾ oder auch Flüssigkeitsthermometer.³⁾ Handelt es sich speziell um siedende Luft, so läßt sich die Temperatur durch Gasanalysen bestimmen.⁴⁾

Anderweitige Untersuchungen führten uns zu der im folgenden vorgeschlagenen Methode, die, wenn man sich mit mäßiger Genauigkeit begnügt, sehr einfach und bequem ist, andererseits mit Sorgfalt gehandhabt, auch recht genaue Resultate zu liefern vermag.

§ 2. Das spezifische Gewicht von Mischungen von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff variiert von 0,791 bis 1,131⁵⁾, während die Temperatur sich nur um 13,3° ändert, nämlich von -195,7° bis -182,4°. Durch Messung des spezifischen Gewichtes flüssiger Luft wird man also ihre Temperatur gut bestimmen können. Eine solche Messung ist nun besonders einfach mit Hilfe von Schwimmern anzuführen. Hat man es mit Flüssigkeiten großer Viskosität zu tun, so ist diese Methode ja nicht zu empfehlen, aber gerade in verflüssigten Gasen, d. h. Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Temperatur, sind Schwimmer leicht beweglich wegen der geringen Reibung dieser Flüssigkeiten.

1) Vgl. besonders H. L. Callendar, Proc. Roy. Soc. 50. p. 247. 1891.

2) Dewar, Dickson, Holborn, Kammerlingh-Onnes, Olszewski.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 60. p. 468. 1897; R. Rothe, Zeitschrift f. Instrumentenk. 22. p. 192. 1902.

4) E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5) 49. p. 517. 1900.

5) M. W. Travers, Experim. Study of Gases 1901.

6) K. F. Fischer u. H. Alt, Ann. d. Phys. 9. p. 1149. 1902.

§ 3. Die zuerst von uns benutzten Schwimmer bestanden aus Kieselglas¹⁾, die von Heraeus geblasen, von uns durch Anschmelzen von Stielen auf das erforderliche spezifische Gewicht²⁾ gebracht wurden. Das Material war gewählt wegen der Kleinheit seines thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die zwei Vorteile mit sich bringt: die Temperaturkorrektur des Volumens dieser Schwimmer ist gering und sie ertragen scharfe Temperaturwechsel ohne zu zerspringen. Beide Bedingungen werden aber auch hinreichend erfüllt durch das von Schott u. Genossen hergestellte Duraxglas³⁾, aus dem wir uns größere Schwimmer anfertigten, die bei den im folgenden beschriebenen Versuchen verwendet sind, und die sich in jeder Hinsicht als brauchbar erwiesen.

§ 4. Das spezifische Gewicht der Schwimmer wurde dadurch gemessen, daß man sie in Mischungen von Alkohol und Wasser bez. in wässrigen Salzlösungen zum Schweben brachte und dann die Dichte der Flüssigkeit mit der Mohr-Westphalschen Wage bestimmte.

Mit Hilfe dieser Schwimmer sollte nun die Abhängigkeit der Dichte der flüssigen Luft von ihrer Temperatur gemessen werden. Ein ziemlich großes unversilbertes zylindrisches Vakuummantelgefäß wurde etwa zu ein Drittel mit flüssiger Luft gefüllt, die frisch von der Lindeschen Maschine kam. Es wurden dann die leichteren von den Schwimmern hineingeworfen, die aber zunächst alle zu Boden sanken. Erst in größeren Zeitintervallen stieg nun nach Maßgabe der Zunahme des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit ein Schwimmer nach dem anderen herauf und es wurde dann jedesmal die Temperatur der flüssigen Luft dadurch ermittelt, daß eine entweder der Flüssigkeit oder dem frisch entstandenen Dampf entnommene Probe auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht wurde. Die Analyse geschah nach der von Hempel⁴⁾ angegebenen

1) Die Ausdrücke „Kieselglas“ oder auch „Quarzglas“ scheinen uns sachgemäßer, als die sonst gebrauchten. Ebenso verwendet Shenstone (Nature 64. p. 65. 1901) „vitrified silica“ und „vitrified quartz“.

2) Darunter soll der Quotient: Gewicht durch Volumen verstanden sein.

3) Duraxglasröhren sind durch einen hellblauen Streifen kenntlich; sie lassen sich leicht vor der Lampe verarbeiten.

4) W. Hempel, Gasanalytische Methoden p. 148. 1900.

Methode mittels Kupfers, die für unsere Zwecke hinreichend genaue Resultate lieferte.¹⁾ Auf Grund dieser Analysen wurde

nun die Temperatur der flüssigen Luft mit Hilfe der von Baly²⁾ angegebenen Werte ermittelt, die sich auf der Fig. 2³⁾ vorfinden. Fig. 1 zeigt die übrigens sehr einfache Versuchsanordnung.

Das Vakuummantelgefäß sitzt in einem genau passenden Kartonring, der mit seinen Rändern auf den Rändern eines großen Becherglases aufliegt und mit diesen durch ein übergelegtes Kautschukband fest verbunden ist. Am Boden des Becherglases befindet sich eine Schicht von Phosphorsäureanhydrit. Man erreicht so, daß alle Glaswände selbst bei lang andauernden Versuchen klar bleiben. Auf dem Boden des Vakuummantelgefäßes befinden sich wenige Windungen einer Heizspirale aus Konstantan (in Fig. 1 weggelassen), die an kupferne Zuleitungsdrähte angelötet sind. Auf dem oberen Rande des Gefäßes ist ein Kartonblatt (oder Mull in mehreren

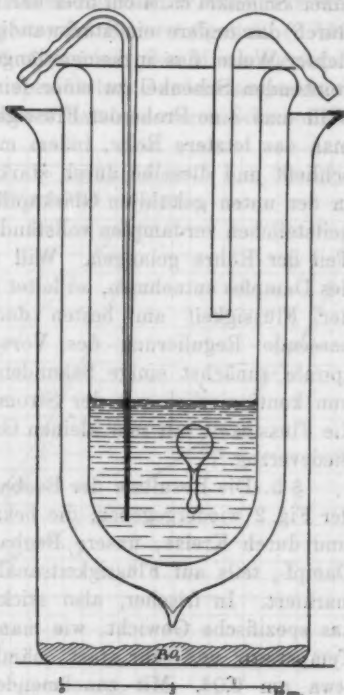


Fig. 1.

1) Zur Kontrolle wurde von Zeit zu Zeit der Sauerstoffgehalt der Zimmerluft gemessen, wobei sich stets Werte zwischen 20,4 und 20,8 Proz. ergaben.

2) E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5) 49. p. 517. 1900.

3) Sie sind hier reproduziert, weil man, wie oben bemerkt, auch durch solche Gasanalysen die direkte Temperaturbestimmung ersetzen kann. Die Baly'sche Kurve ist von uns in Richtung der Ordinaten etwa um $0,3^\circ$ verschoben, so daß die Endpunkte den Werten $-195,7$ und $-182,4$ entsprechen.

Lagen) lose aufgelegt, das zwei Löcher enthält. Durch das eine geht ein Π -förmig gebogenes Glasrohr mittlerer Weite, dessen einer Schenkel ca. 4 cm über der Flüssigkeitsoberfläche endet¹⁾, durch das andere ein starkwandiges enges Rohr von ca. 2 mm lichter Weite, das in seinem längeren in die Flüssigkeit hinreichenden Schenkel zu einer feinen Kapillare ausgezogen ist. Will man eine Probe der Flüssigkeit entnehmen, so verwendet man das letztere Rohr, indem man es an die Gasburette anschließt und dieselbe durch starkes Saugen schnell füllt. Die in der unten gekühlten Glaskapillare emporgerissenen Flüssigkeitsteilchen verdampfen vollständig, sobald sie in den wärmeren Teil der Röhre gelangen. Will man andererseits eine Probe des Dampfes entnehmen, so leitet man ein gleichmäßiges Sieden der Flüssigkeit am besten dadurch ein, daß man durch passende Regulierung des Vorschaltwiderstandes die Heizspirale zunächst einige Sekunden stark erwärmt; wenn man nun kontinuierlich mit der Stromstärke zurückgeht, so siedet die Flüssigkeit mit sehr kleinen Gasblasen, also mit minimalem Siedeverzug.²⁾

§ 5. Die Resultate der Beobachtung sind durch die Kurve der Fig. 2 wiedergegeben, die bekannten Endpunkte der Kurve sind durch Kreise, unsere Beobachtungen, die sich teils auf Dampf-, teils auf Flüssigkeitsanalysen beziehen, durch Kreuze markiert. In frischer, also stickstoffreicher Luft ändert sich das spezifische Gewicht, wie man sieht, fast proportional der Temperatur und sehr stark, nämlich für einen einzigen Grad etwa um 0,04. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird die Änderung geringer und in einer Flüssigkeit, die aus fast reinem Sauerstoff besteht, scheint sie fast Null geworden zu sein. Die Temperatur des siedenden Sauerstoffs wird also durch geringe Beimischungen sehr stark verändert; dasselbe ergibt sich auch aus der Kurve von Baly; die Änderung des Siedepunktes ist bei prozentual gleichen Beimischungen für Sauerstoff etwa fünfmal so groß als für Stickstoff. Kombiniert man unsere

1) Steht das Ende dieses Rohres der Flüssigkeitsoberfläche zu nahe, so wird es von kleinen beim Sieden emporspritzenden Tröpfchen erreicht, die dann vollständig verdampfen und so den Sauerstoffgehalt des Dampfes etwas zu groß erscheinen lassen können.

2) K. T. Fischer u. H. Alt, l. c. p. 1161.

Werte mit denen Balys derart, daß man die Dichte der flüssigen Luft als Funktion ihrer Zusammensetzung erhält, so findet man eine gestreckt S förmige Kurve mit dem Wendepunkt bei ca. 50 Proz. (Fig. 3). Bei geringem Sauerstoffgehalt (0 bis 25 Proz.) verläuft sie so, daß man nach der Mischungsregel die Zusammensetzung aus dem spezifischen Gewicht angenähert berechnen kann. Mit Hülfe eines Satzes unserer Schwimmer

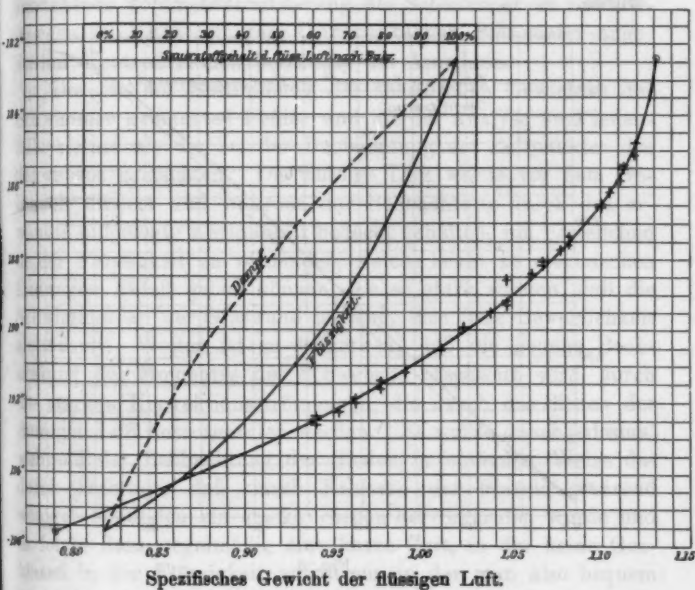


Fig. 2.

ergibt sich also auf Grund dieser Kurve ohne weiteres die Zusammensetzung der flüssigen Luft. Auf Gewichtsprocente umgerechnet ergibt sich die in der Fig. 3 gestrichelte Kurve.

§ 6. Das spezifische Gewicht der Schwimmer war mit der Mohr-Westphalschen Wage auf etwa drei Einheiten der vierten Dezimale genau bestimmt. Die so gefundenen Werte bedurften nun zunächst einer Korrektur wegen der Ausdehnung des Materiales. Bei Kieselglas ist dieselbe äußerst gering. Nimmt man einen konstanten linearen Ausdehnungskoeffizienten

von 0,0000005¹⁾ auch unterhalb 0° an, so ergibt sich eine Kontraktion der Schwimmer bei 200° unter Zimmertemperatur um 0,0003. Diese Korrektur ist von uns vernachlässigt, weil sie kleiner als die Versuchsfehler ist. Auch ist zu bemerken, daß man durch Extrapolieren des von Scheel²⁾ für das Intervall von 0 bis +100° festgelegten Ganges des Ausdehnungskoeffizienten eine noch erheblich kleinere Kontraktion finden würde.

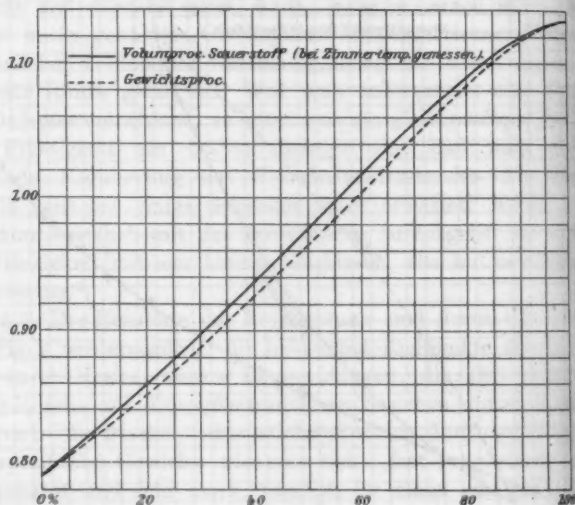


Fig. 3.

Die Volumenveränderung des Duraxglases zwischen -187° und Zimmertemperatur wurde dadurch bestimmt, daß ein Kieselglasschwimmer mit einer Anzahl von solchen aus Duraxglas hergestellten, die sich in ihrem spezifischen Gewichte um je eine Einheit der dritten Dezimale unterschieden, in flüssiger Luft verglichen wurden. Es ergab sich dabei eine Kontraktion

1) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 10. p. 446. 1903.

2) K. Scheel, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. p. 113. 1903.

der Duraxglasschwimmer um $0,003^1$), eine Korrektur, die bei der Auswertung der Versuchsergebnisse berücksichtigt ist.

Ferner ist zu bemerken, daß bei Abkühlung eines solchen Schwimmers der Luftdruck im Innern etwa auf ein Drittel seines Wertes bei Zimmertemperatur sinkt, während der äußere Druck derselbe bleibt. Nach den Erfahrungen des einen von uns²⁾ war von vornherein wahrscheinlich, daß die hierdurch entstehende Volumenverminderung der Schwimmer zu vernachlässigen sei. Ein mit dem Oerstedschen Piezometer angestellter Kontrollversuch bestätigte die Annahme.

Die bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Schwimmer gemachten Fehler und die der Analyse sind jedenfalls kleiner als die bei der Beobachtung des Zeitpunktes des Schwebens gemachten. Die flüssige Luft wurde vor dem Gebrauch filtriert und während der Beobachtung durch das erwähnte aufgelegte Kartonblatt bedeckt gehalten, um Eisteilchen in der Flüssigkeit zu vermeiden, welche leicht zu elektrischen Ladungen Anlaß geben können, die so stark werden, daß die Schwimmer an der Glaswand haftend, ihre freie Beweglichkeit einbüßen.³⁾ Weiter ist zu bemerken, daß die genaue Beobachtung des Momentes des Schwebens erschwert wird durch die starken Konvektionsströmungen, die durch das Sieden der flüssigen Luft hervorgerufen werden. Es wurde daher jedesmal während der Beobachtung das Sieden in einfacher Weise dadurch beseitigt, daß durch Erhitzen der Spirale während weniger Sekunden ein starkes Sieden hervorgerufen wurde und es folgte dann regelmäßig eine kurze Zeit, in der keine Gasblasen in der Flüssigkeit aufstiegen, in der man also bequem beobachten konnte; andererseits kann man auf die angegebene Weise durch kurz dauerndes kräftiges Sieden die Flüssigkeit gut durchmischen und so die Ausbildung von Schichten verschiedener Dichte in der flüssigen Luft vermeiden. Diese Vor-

1) Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient für Duraxglas zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft ist demnach $0,000005$. Baly (l. c.) findet für ein nicht näher charakterisiertes Glas und dasselbe Temperaturgebiet $0,0000073$. Für Schwimmer, die aus gewöhnlichen Biegeröhren hergestellt waren, fanden wir $0,0000075$.

2) U. Behn, Ann. d. Phys. 3. p. 733. 1900.

3) Vgl. H. Ebert u. B. Hoffmann, Ann. d. Phys. 2. p. 706. 1900.

sichtsmaßregeln sind aber eigentlich nur dann notwendig, wenn die Dichte bis auf eine Einheit der dritten Dezimale genau bestimmt werden soll. Was die Benutzung der Balyaschen Werte betrifft, die sich auf einen Druck von 760 mm beziehen, so sei noch erwähnt, daß der Luftdruck bei unseren Versuchen zwischen 749 und 766 schwankte. Da aber sowohl für Sauerstoff als auch für Stickstoff der Quotient dp/dT für einen Druck von etwa 760 mm rund $100 \text{ mm}/1^\circ$ ist, so wird durch die Abweichungen (ein gleiches Verhalten der Mischungen beider Gase vorausgesetzt) ein Fehler bedingt, der kleiner als $0,1^\circ$ ist und der vernachlässigt wurde.

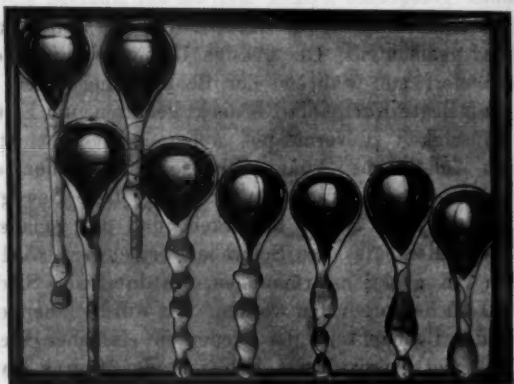


Fig. 4.

§ 7. Will man in der von uns vorgeschlagenen Weise Schwimmer zur Temperaturbestimmung verwenden, so ist zunächst bei Anfertigung derselben zu beachten, daß man die Stiele der Schwimmer vorerst dünn auszieht, so daß man nachher durch Abbrechen kleiner Stückchen das spezifische Gewicht leicht regulieren kann. Ist dies erreicht, so schmilzt man die Stiele zu einem dickeren Stab zusammen, dem man absichtlich eine Anzahl von Verdünnungen und Verstärkungen giebt, so daß man nachher hieran leicht die einzelnen Schwimmer unterscheiden kann. Statt dessen könnte man auch die Schwimmer äußerlich versilbern und diese Schicht

bei den einzelnen Exemplaren in verschiedener Weise zum Teil wieder entfernen. Man würde sich so etwa, wenn die Bestimmung der Temperatur auf $0,5^{\circ}$ genügt, acht Schwimmer anfertigen, die bei Zimmertemperatur (Duraxglas als Material vorausgesetzt) folgende spezifische Gewichte haben müßten:

0,937, 0,975, 1,007, 1,035, 1,059, 1,080, 1,097, 1,110,

so daß sie den Temperaturen des Luftbades

$-192,5^{\circ}$, $-191,5^{\circ}$, $-190,5^{\circ}$. . . $-185,5^{\circ}$

entsprechen.¹⁾ Fig. 4 stellt einen solchen Satz in halber natürlicher Größe dar, den wir uns für unseren Gebrauch angefertigt haben. Die Anzahl der Verdickungen an den Stielen entspricht der letzten Ziffer vor dem Komma der Gradzahlen; eine stärkere Verdickung gilt für 5. Ist eine größere Genauigkeit der Temperaturbestimmung erforderlich, so wird man sich eine größere Anzahl von Schwimmern herstellen, was beiläufig gesagt viel schneller auszuführen ist, als man zunächst glaubt. Mit diesen Hilfsmitteln ausgerüstet wird man in den Untersuchungen bei tiefen Temperaturen seine ganze Aufmerksamkeit den eigentlichen Messungen zuwenden können und die jedesmalige Temperaturmessung mit einem Blicke erledigen.

Besonderen Dank schulden wir der Direktion der Höchster Farbwerke, die uns in liebenswürdigster Weise die für die Versuche erforderliche flüssige Luft zur Verfügung gestellt hat.

Frankfurt a/M., Laboratorium des Physikal. Vereins,
Juni 1903.

1) Die Schwimmer können bezogen werden von Hrn. Glasbläser Burger, Berlin N., Chausseestraße 2 E.

(Eingegangen 20. Juni 1903.)

12. *Über die Farbe der Ionen;* *von A. Pflüger.*

Von Hrn. Arrhenius ist der Satz aufgestellt worden, daß alle Zustandseigenschaften der wässerigen Salzlösungen mit wachsender Verdünnung einer Grenze zustreben, bei der sie additiv in Bezug auf ihre Ionen werden. Aus diesen Satze hat Hr. Ostwald¹⁾ unter vereinfachenden Voraussetzungen folgende leicht experimentell zu prüfende Schlüsse gezogen.

In einer Salzlösung sind vorhanden: 1. die unzersetzten Moleküle, 2. die beiden Ionen. Wenn nun der Einfluß des unzersetzten Moleküls auf die Konstanten der Lichtabsorption verschieden ist von dem der beiden Ionen, so werden diese Konstanten mit dem Gehalt an unzersetzten Molekülen, d. h. mit der Konzentration variieren müssen. Bei vollständiger Dissoziation wird, mit dem vollständigen Verschwinden unzersetzter Moleküle, nur der Einfluß der Ionen bestehen bleiben. Vereinfachen wir nun den Fall, indem wir ein Salz nehmen, dessen eines Ion in dem untersuchten Spektralgebiet überhaupt keine Absorption ausübe, nicht „farbig“ sei, während das andere Ion einen charakteristischen Absorptionsstreifen hervorbringe. Untersuchen wir dann dieses, und eine Reihe verwandter Salze, die alle dasselbe farbige Ion enthalten, während ihr anderes, farbloses Ion von Salz zu Salz verschieden sei, dann müssen offenbar die verdünnten, vollständig dissoziierten Lösungen aller dieser Salze bei gleicher Konzentration die gleiche Lichtabsorption zeigen, da sie ja alle den gleichen

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 579. 1892.

Gehalt an farbigen Ionen besitzen, d. h. also: die Spektra der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit dem gleichem farbigen Ion sind identisch.

Hr. Ostwald hat diesen Satz qualitativ geprüft, indem er elf Gruppen solcher Salze untersuchte. Von jeder Gruppe wurden verdünnte Lösungen gleicher Konzentration nacheinander in dasselbe Absorptionsgefäß gebracht, und ihre Absorptionsspektren bei gleicher Belichtungsdauer photographiert. Verglich man die so erhaltenen Photogramme in Bezug auf ihre Gestalt und ihre Schwärzung, so zeigte sich die Behauptung bei der weitaus größten Mehrzahl der Fälle bestätigt. Die wenigen Ausnahmen wurden durch Hydrolyse und andere plausible Annahmen erklärt.

Die Versuche verdienen jedenfalls eine quantitative Nachprüfung, die ich an zwei von Hrn. Ostwald untersuchten Gruppen, den Permanganaten und den Salzen des p-Rosanilins, vorgenommen habe. Es wurden in jeder Gruppe sehr verdünnte Lösungen gleicher Konzentration hergestellt, und ihr Absorptionsvermögen für eine bestimmte Partie des Spektrums innerhalb des Absorptionsstreifens gemessen. Für alle Messungen wurde dasselbe Absorptionsgefäß benutzt. Die Dicke der durchstrahlten Schicht sowie die Reflexionsverhältnisse sind also in allen Fällen dieselben. Dann muß der Prozentsatz des durchgelassenen Lichtes für alle Lösungen derselben Gruppe derselbe sein.

Um von den Einstellungsfehlern des Spektrometers unabhängig zu sein, wurde die Messung in jeder Gruppe nur für eine passend gewählte Wellenlänge ausgeführt. Von einer Stammlösung ausgehend, wurde jede Lösung vor jedem Versuch frisch angesetzt, und die Messung sowohl an einer zweiten Probe derselben Lösung, als auch an anderen, frisch hergestellten wiederholt. Da die Ostwaldschen Behauptungen sich bestätigt fanden, habe ich auf eine Wiederholung der zeitraubenden Prozedur für weitere Wellenlängen verzichtet.

Es soll schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß diese Bestätigung einen Rückschluß auf die zu Grunde liegenden theoretischen Annahmen nur in beschränktem Maße gestattet. Zu einer bündigen Beweisführung würde eine Untersuchung nicht nur im Gebiete der sichtbaren Wellen, sondern

auch möglichst weit ins Ultrarot und Ultraviolett hinein gehören. Leider erlaubt die starke, schon bei $\lambda = 1400 \mu$ beginnende Absorption des Wassers keine Ausdehnung der Messungen nach längeren Wellenlängen, und der Mangel einer genügend intensiven, konstanten, ein kontinuierliches Spektrum liefernden Lichtquelle gestattet keine andere, als die wenig einwandfreie photographische Methode im Ultraviolett.

Freilich läßt die Theorie eine andere Prüfungsmethode zu. Die Änderung der Absorptionskonstanten muß in einem gesetzmäßigen Zusammenhange mit der Änderung des Dissoziationsgrades stehen. Hr. Vaillant¹⁾ hat diese Frage zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung an Kupfer- und Kobaltsalzen gemacht, und innerhalb der sehr erheblichen Versuchsfehler genügende Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie gefunden. Für die Permanganate ist ihm dies nicht gelungen. Ich werde weiter unten den Grund dieses negativen Resultates besprechen.

Über die Versuchsanordnung, die ich l. c.²⁾ ausführlich besprochen habe, sei hier nur folgendes bemerkt. Als Strahlungsmesser diente eine im Okular des Fernrohres eines Spektrometers angebrachte Rubenssche Thermosäule. Durch Drehen des Fernrohres wurde die Säule mit den verschiedenen Spektrallpartien zur Deckung gebracht. Als Lichtquelle diente ein großer Nernstscher Glühkörper. Die Strahlung wurde durch eine achromatische Linse parallel gemacht, und durch eine zweite ebensolche Linse auf dem Spalt des Kollimators zu einem scharfen Bilde der Lichtquelle vereinigt. In den parallelen Strahlengang zwischen die beiden Linsen wurde das Absorptionsgefäß eingeschoben, und die Schwächung der Lichtintensität durch den Ausschlag des mit der Thermosäule in Verbindung stehenden Panzergalvanometers gemessen. Das Absorptionsgefäß muß genügend planparallel sein, um den Strahlengang nicht merklich zu stören. Unter einer großen Auswahl Leyboldscher Gefäße ließen sich einige für diesen Zweck ausreichende finden. Zur Charakterisierung der Empfind-

1) P. Vaillant, *Ann. de chim. et phys.* 28. p. 213. 1903. Vgl. daselbst alle weiteren Literaturangaben.

2) A. Pflüger, *Ann. d. Phys.* 11. p. 561. 1903.

lichkeit diene, daß bei einer Spaltbreite von 0,1 mm die Strahlung des Nernstbrenners für die Wellenlänge $\lambda = 415 \mu\mu$ einen Ausschlag von 30 Skt. bewirkte.

Bei dieser Empfindlichkeit ließ sich die Breite des Kollimatorspaltes und der Blende vor der Thermosäule ebenso schmal wählen, wie der Kollimator- und Okularspalt eines Photometers; die Reinheit des Spektrums ist also nicht schlechter als bei diesen. Die anderen Vorzüge vor der photometrischen Methode, die größere Bequemlichkeit beim Ablesen, das Fehlen subjektiver Einflüsse lassen sich leicht ermessen.

Übrigens kommt es bei unseren Versuchen nicht auf die Reinheit des Spektrums, sondern nur darauf an, daß die Versuchsbedingungen, nämlich die Weite des Spaltes, und die Einstellung des Spektrometers absolut dieselben bleiben. Wir messen ja nicht Absorptionskoeffizienten für eine bestimmte Wellenlänge, sondern wollen nur feststellen, ob die Absorption innerhalb eines bestimmten Spektralgebietes für alle Lösungen derselben Gruppe dieselbe ist.

Permanganate.

Die Lösungen wurden in derselben Weise wie von Hrn. Ostwald hergestellt, indem eine $\frac{1}{100}$ Normallösung ($\frac{1}{100}$ Äquivalentgewicht auf den Liter Wasser) mit dem gleichen Volumen einer äquivalenten Lösung des Sulfates eines Metalles vermischt, und dann auf das 50-fache verdünnt wurde. Es entstehen Baryumsulfat und das gewünschte Permanganat. Ersteres wird abfiltriert. Die schließlichen Lösungen enthalten also ein Grammäquivalent des Ions MnO_4 in 5000 Litern. Die Dissoziation ist bei dieser Verdünnung so gut wie vollständig.

Die Thermosäule wurde mit der Mitte des ersten Absorptionsstreifens, bei $\lambda = 576 \mu\mu$, zur Deckung gebracht, und das Fernrohr festgeschraubt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Messungen. Jede Zahl entspricht einer frisch bereiteten Lösung, und ist das Mittel aus 5—10 Ablesungen. Der Betrag der Reflexion ist nicht in Abzug gebracht, da dies für unsere Zwecke nicht nötig ist.

Tabelle 1.

Verdünnte Permanganatlösungen.

Konzentration: 1 Grammäquivalent in 5000 Litern. Eine Schicht von 30,5 mm Dicke läßt bei der Wellenlänge $576\ \mu\mu$ folgende Prozentteile des auffallenden Lichtes durch:

Baryumpermanganat:	26,6	Zinkpermanganat:	25,8
	26,2		26,2
	26,6		26,8
	26,3		26,5
Kadmiumpermanganat:	27,2	Ammoniumpermanganat:	26,8
	27,7		26,4
	27,4		27,0
			26,5
Kupferpermanganat:	26,8	Aluminiumpermanganat:	27,4
	26,8		27,8
	27,2		26,9
	26,0		
Kaliumpermanganat:	25,7	Magnesiumpermanganat:	25,7
	25,7		26,4
	25,5		26,2
			25,7
Lithiumpermanganat:	26,9	Nickelpermanganat:	25,7
	26,7		25,7
	25,8		26,8
	25,7		26,2
Kobaltpermanganat:	24,7		
	25,2		
	26,4		
	27,2		

Mittel: 26,3.

Die Tabelle zeigt eine genügende Bestätigung der Ostwaldschen Regel, wie sie übrigens auch schon Hr. Vaillant für drei von ihm untersuchte Permanganate festgestellt hat. Indessen gibt dies Resultat, wie oben schon erwähnt, keineswegs eine Bestätigung der dieser Regel zu Grunde liegenden Theorie. Zu diesem Zwecke müßte man vielmehr die Absorptionskonstante für eine bestimmte Wellenlänge bei verschiedenen Konzentrationen messen; man müßte weiter den Dissoziationsgrad dieser Lösungen den Kohlrauschschen Tabellen entnehmen, und nun den von der Theorie geforderten gesetz-

mäßigen Zusammenhang zwischen Absorption und Dissoziation nachzuweisen versuchen. Hierfür sind indessen die Permanganate so ungeeignet wie möglich. Denn es ist offenbar nötig, daß die Absorption in dem untersuchten, niemals völlig homogenen Spektralgebiete nicht, oder nur sehr wenig mit der Wellenlänge variiert. Ist dies nicht der Fall, so folgt ohne weiteres aus dem bekannten Absorptionsgesetz, daß man bei verschiedenen Konzentrationen einen mehr oder minder ausgeprägten Farbenwechsel, d. h. eine Änderung der Absorptionskonstante des untersuchten Spektralgebietes finden wird. Diese Eigenschaft haben in hervorragendem Maße die sogenannten zweifarbigen Körper, wie z. B. das Chlorophyll.

Die Permanganate zeigen nun im Rot und Orange eine Reihe sehr schmaler Absorptionsstreifen, d. h. ihre Absorption variiert schnell mit der Wellenlänge. Wollte man innerhalb eines solchen Absorptionsstreifens einen schmalen Bezirk mit genügend konstanter Absorption ausblenden, so müßte man dazu ein sehr reines, weit ausgedehntes Spektrum erzeugen, also den Kollimatorspalt sehr eng, die Dispersion des Prismas groß, und ferner die Breite des Okularspaltes bez. der Blende vor der Thermosäule sehr schmal nehmen. Dies Bemühen scheitert hier an der zu geringen Energie; bei den Photometern aber an den bei zu geringer Breite des Okularspaltes auftretenden Beugungserscheinungen. Dies scheint mir auch der Grund zu sein, warum Hrn. Vaillants Bemühungen, die Theorie an der Absorption der Permanganate zu prüfen, widersprechende Resultate gegeben haben. Aus alledem geht hervor, daß man die Prüfung zweckmäßig an Substanzen mit breitem Absorptionsstreifen vornimmt.

Von Wichtigkeit und leichter zu lösen ist die Frage, ob die verschiedenen Permanganate bei solchen Konzentrationen, bei denen ein erheblicher Teil der Moleküle sich in unzersetztem Zustande befindet, Unterschiede des Absorptionsvermögens zeigen. Zu diesem Zwecke wurden aus drei käuflichen Permanganaten $\frac{1}{6}$ Normallösungen bereitet. Als Absorptionsgefäß dienten zwei Spiegelglasplatten, die durch ein U-förmiges Glimmerblatt von $\frac{1}{10}$ mm Dicke getrennt, und durch vier Holzschrauben zusammengepreßt wurden. Jede Lösung wurde mehrmals untersucht, und nach jeder Messung

die Platten zum Zwecke der Reinigung auseinandergenommen. Kontrollversuche hatten ergeben, daß nach dem Wiederausammensetzen des Gefäßes seine Weite immer dieselbe war.

Da die Absorption sehr groß war (98,5 Proz. des auffallenden Lichtes), so mußte die Durchlässigkeit der Lösungen zunächst auf die bekannte Durchlässigkeit eines Rauchglases bezogen werden. Der Dissoziationsgrad wurde aus den Kohlrauschschen Tabellen, die ihn bis zur Konzentration $\frac{1}{32}$ herab angeben, für die Konzentration $\frac{1}{5}$ roh extrapoliert.

Zur Bereitung der Lösungen wurde das oben angegebene Verfahren nicht angewandt, da die Umsetzung bei dieser großen Konzentration nur langsam und unvollständig verläuft. Man hätte die Reaktion in verdünnterem Zustande sich vollziehen, und dann die Lösung durch Vakuumdestillation auf höhere Konzentration bringen müssen. Da es sich aber nur um orientierende Versuche handelte, habe ich die Bereitung aus den käuflichen Salzen vorgezogen.

Zur Kontrolle wurden die Lösungen auch auf die Konzentration $\frac{1}{3000}$, bei der die Dissoziation nahezu vollständig ist, gebracht, und ihre Absorption bestimmt. Sie muß, den bisherigen Ergebnissen entsprechend, für die drei Salze dieselbe sein. Dies war, wie die Tabelle zeigt, in der Tat der Fall. Da nun die Absorption auch in den konzentrierten Lösungen für die drei Salze die gleiche ist, folgt, daß das Ion MnO_4 im Molekularverbande dieselbe Absorption bewirkt, wie im freien Zustande, — wenigstens für die drei Salze und für das untersuchte Spektralgebiet.

Tabelle 2.

Konzentrierte Permanganatlösungen.

Die Zahlen der beiden letzten Spalten geben an, welche Prozentteile des auffallenden Lichtes 576 $\mu\mu$ durchgelassen werden.

	Dissoziationsgrad bei $\frac{1}{5}$ Konzentration	Konzentration $\frac{1}{5}$, Schichtdicke 0,1 mm	Konzentration $\frac{1}{3000}$, Schichtdicke ca. 10 mm
Natriumpermanganat	ca. 60 Proz.	1,46	28,1
Kaliumpermanganat	ca. 75	1,40	28,0
Baryumpermanganat	ca. 50	1,44	27,7

p-Rosanilin.

Diese, auch von Hrn. Ostwald untersuchte Gruppe wurde gewählt, um das Gesetz auch für positive Ionen nachzuweisen. Die Herstellung der Lösungen geschah, indem die käufliche freie Base p-Rosanilin in der berechneten Menge sehr verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und mit den Baryumsalzen verschiedener Säuren zur Wechselwirkung gebracht wurde. Es entstehen Baryumsulfat und das gewünschte Salz des p-Rosanilins. Die Lösungen wurden bei den Konzentrationen $\frac{1}{6000}$ und $\frac{1}{100000}$, und für die Wellenlänge $546 \mu\mu$ untersucht. Bei der Konzentration $\frac{1}{6000}$, bei der die Absorption sehr stark ist, wurde wieder auf das durch ein Rauchglas geschwächte Licht bezogen. Die Zahlen der Tabelle sind aber nicht umgerechnet, da verabsäumt wurde, die Absorption des Rauchglases zu bestimmen.

Tabelle 3.

p-Rosanilinsalze.

Von einer 1 cm dicken Schicht werden folgende Prozentteile des auffallenden Lichtes bei der Wellenlänge $546 \mu\mu$ durchgelassen:

Konzentration:	$\frac{1}{6000}$ (bezogen auf Rauchglas)	$\frac{1}{100000}$
Schwefelsaures p-Rosanilin . .	38,5	29,7
Salpetersaures p-Rosanilin . .	38,9	30,4
Essigsaures p-Rosanilin . . .	37,6	29,2
Benzoesaures p-Rosanilin . . .	37,3	29,3
Salizylsaures p-Rosanilin . . .	37,7	28,5
Unterschwefelsaures p-Rosanilin	37,3	28,6
Milchsaures p-Rosanilin . . .	36,7	28,5

Die Tabelle zeigt wiederum genügende Übereinstimmung der Absorptionsverhältnisse. Dies Resultat ist insofern nicht mit dem des Hrn. Ostwald im Einklang, als dieser auf seinen Photographien geringe Unterschiede der Intensität der Absorptionstreifen bemerkt, und auf Hydrolyse zurückgeführt hat. Ich glaube dies Resultat des Hrn. Ostwald eher auf die große Lichtempfindlichkeit der Lösungen zurückführen zu sollen. In der Tat nimmt die Absorption einer frisch im Dunkeln

bereiteten Lösung sehr schnell ab, sobald man sie in den Gang der Lichtstrahlen bringt, in mehreren Fällen in 10 Min. um ca. 10 Proz. Es genügt die Lösungen einige Zeit im Tageslicht stehen zu lassen, um fehlerhafte Resultate zu erhalten. Die Messungen müssen darum mit den durch dies Verhalten vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden.

Ergebnis.

Der Satz: „Die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit dem gleichen farbigen Ion sind identisch“ wird durch die Beobachtungen an den Permanganaten und den Salzen des p-Rosanilins für die untersuchten Spektralbezirke bestätigt.

Die Absorption der untersuchten Permanganate ist auch bei nur teilweise dissoziierten Lösungen für die untersuchten Spektralbezirke die gleiche.

Bonn, Physik. Institut der Universität, Mai 1903.

(Eingegangen 23. Juni 1903.)

13. Über die Vernichtung der Phosphoreszenzfähigkeit durch Druck;

von P. Lenard und V. Klatt.

Von Hrn. Jul. Tafel ist kürzlich gezeigt worden¹⁾, daß Zinkoxyd durch Druck in eine braune Modifikation übergeführt werden kann, welche in Bezug auf Phosphoreszenzfähigkeit den Kanalstrahlen gegenüber sich anders verhält als das weiße Oxyd.

Dies veranlaßt uns, eine Erfahrung mitzuteilen, welche wir schon bei unseren früheren Versuchen über Phosphoreszenz gewannen, daß es nämlich eine allgemeine und auffällige Eigenschaft der bekanntlich hervorragend phosphoreszenzfähigen aus Erdalkalisulfiden herstellbaren Präparate²⁾ ist, durch Druckwirkung ihre Phosphoreszenzfähigkeit zu verlieren. Zugleich verlieren sie dabei auch die ihnen eigenen, zarten, hellen Färbungen und nehmen dafür dunklere Farben an. Die Beobachtung bietet sich von selbst, wenn man die aus dem Tiegel genommene Probe eines solchen Phosphors, welche meist eine zusammengebackene, harte Masse darstellt, im Mörser zu zerkleinern sucht. Jeder Stoßpunkt des Pistills³⁾ markiert sich auf der Masse in auffallender Farbe, welche wir Druckfarbe nennen wollen; belichtet man dann die Probe und betrachtet danach ihr Leuchten im Dunklen, so findet man dieselben Punkte schwarz, nichtleuchtend geworden. Die Herstellung pulverförmiger Phosphore ist infolge dieser Eigenschaft schwierig. Je weiter man das Zerreiben der Masse treibt, um so farbiger und um so weniger leuchtend wird sie. Harte Massen, z. B. solche mit Flußspatzusatz, sind dieser Zerstörung beim Pulvern mehr unterworfen als solche von zerreiblicher Konsistenz. Die Zerstörung kann zum großen

1) J. Tafel, Ann. d. Phys. 11. p. 613. 1903.

2) Vgl. V. Klatt u. P. Lenard, Wied. Ann. 38. p. 90. 1889.

3) Über Druckwirkungen unter dem Pistill vgl. W. Spring, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 7. p. 382. 1894.

Teil rückgängig gemacht werden durch neues Erhitzen der Masse auf etwa dieselbe Temperatur, welche zu ihrer Bereitung erforderlich war.

Die Druckwirkung ist auch mit einem Aufleuchten des Phosphors verbunden, wobei es gleichgültig ist, ob derselbe vorher belichtet war oder nicht, beziehentlich ob er durch vorhergehendes, wiederholtes Erwärmen all sein Leuchten verausgabt hatte oder nicht. Das Aufleuchten ist bei den Erdalkaliphosphoren im allgemeinen wenig intensiv, kaum heller als es viele andere Körper beim Drücken, Reiben, Zerbrechen ebenfalls zeigen; phosphoreszenzfähiges Zinksulfid leuchtet viel stärker beim Stoß

Zu bemerken ist, daß die Druckfarbe außer Zusammenhang steht mit der zarten Färbung, welche den Erdalkaliphosphoren in normalem Zustande eigen ist. Diese Färbung ist je nach dem wirksamen Metalle ¹⁾ verschieden; die Druckfarbe ist fleischrotbräunlich bei allen Schwefelcalciumphosphoren, kirschrot bei allen Schwefelstrontium- und grün bei allen Schwefelbaryumphosphoren. ²⁾ Es hat danach weder das wirksame Metall noch der schmelzbare Zusatz ³⁾ einen Einfluß auf diese Farbe, welche daher besonderen, verdichteten ⁴⁾ Modifikationen der reinen Erdalkalisulfide selber zuzurechnen sein dürfte. Es wäre danach zu sagen, daß diese Sulfide nur in derjenigen weniger dichten, zugleich farblosen Modifikation, welche in hoher Temperatur sich herstellt, als Substrate der Phosphoreszenzfähigkeit zu dienen vermögen. Der Aufbau phosphoreszenzfähiger Moleküle scheint ein komplizierter, stark raumbeanspruchender und daher durch äußere Kraft leicht zerstörbarer zu sein.

Auch die Platincyanüre sind gegen Druck empfindlich. Baryumplatincyanür wird beim Zerreiben ziegelrot, ganz von

1) Vgl. V. Klatt u. P. Lenard, l. c.

2) Wieder andere, und zwar meist dem Grau nahestehende Farben nehmen die Erdalkaliphosphore unter dem Einfluß lange fortgesetzter Kathodenbestrahlung in Entladungsröhren an.

3) Über diesen vgl. l. c.

4) Beispiele für die Bildung verdichteter Modifikationen durch Druck vgl. bei W. Spring, Bull. de l'Acad. de Belg. (2) 49. p. 24 ff. 1880, auch Zeitschr. für anorg. Chemie l. c.

derselben Farbe, wie wenn man es im Exsikkator seines Kristallwassers beraubt ¹⁾, zugleich verwandelt sich seine helle, grüne Phosphoreszenz in die düster rötliche, die auch dem wasserfreien Salze eigen ist. Lithium-Rubidium-Platincyankür wird beim Zerreiben rötlich, seine helle, grüne Phosphoreszenz wird mattrot.

In Bezug auf die Erdalkaliphosphore haben wir in vorstehendem bereits die erheblich erweiterte Reihe intensiv wirk-samer Präparate von bekannter chemischer Zusammensetzung benutzt, welche wir seit unserer früheren Veröffentlichung her-gestellt haben, und welche den Gegenstand einer besonderen Mitteilung bilden soll.

Kiel und Pressburg, 16. Juni 1903.

1) Über Austreiben von Kristallwasser durch Druck vgl. W. Spring, Acad. de Belg. (3) 30. p. 199. 1895.

(Eingegangen 19. Juni 1903.)

14. *Beeinflussen Röntgenstrahlen die Wärmeleitung der Luft?* von K. Hahn.

Nach den Versuchen Pettinellis ¹⁾, der die Abkühlung eines Thermometers beobachtet hatte, vergrößert sich die Wärmeleitfähigkeit der Luft bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen um $\frac{1}{30}$, während Amerio ²⁾ auf elektrischem Wege (durch die Abkühlung eines Thermoelementes etc.) das Resultat erhielt, daß die Wärmeleitfähigkeit sich nicht ändere. Um diese Frage zu entscheiden untersuchte ich nach einer Methode, die der Methode Schleiermachers ³⁾ zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Luft glich, die etwaige Änderung der Wärmeleitung der Luft bei Bestrahlen mit Röntgenstrahlen.

Es wurde ein durch den elektrischen Strom erhitzter Draht benutzt und aus seiner Temperaturänderung (gemessen durch Widerstandsänderung) ein Schluß auf eine etwaige Änderung der Wärmeleitung gezogen. Dabei kam folgendes in Betracht: 1. Der Metalldraht erwärmt sich bei Absorption der Röntgenstrahlen, wie dies von Dorn nachgewiesen worden ist. Jedoch ist diese Erwärmung nur äußerst gering. 2. Die galvanische Leitfähigkeit der Metalle kann eventuell durch die Bestrahlung geändert werden. 3. Die Wärmeleitung der Luft wird eventuell geändert.

Zur Untersuchung des zweiten Punktes wurde ein schwacher Strom (2—3 Milliampère) durch eine Platinspirale von 0,86 Ohm Widerstand, einer Drahtlänge von 85 cm und 0,4 mm Dicke geschickt. Im Nebenschluß dazu lag ein empfindliches d'Arsonvalgalvanometer von 679,2 Ohm innerem Widerstand und einer Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-9}$. Es wurde keine Änderung der Leitfähigkeit gefunden. Ebenso ergaben ein dünner langer Platindraht oder Drähte von anderen Metallen in dieser oder einer Differentialschaltung, bei der die eine Spirale durch eine

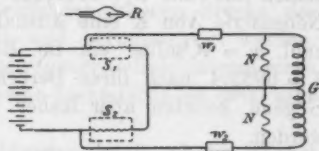
1) P. Pettinelli, Nuovo Cim. (4) 8. p. 299; Beibl. 23. p. 698. 1899.

2) A. Amerio, Nuovo Cim. (4) 10. p. 366; Beibl. 24. p. 324. 1900.

3) A. Schleiermacher, Wied. Ann. 34. p. 623. 1888.

zur Erde abgeleitete Bleiplatte abgeschirmt war, ein negatives Resultat. Auch bei einer Stromstärke von 20—30 Milliampère trat keine Änderung ein.

Nun wurde der dritte Punkt untersucht. Es wurden zwei Platindrähte von 85 cm Länge und 0,1 mm Dicke, die spiralförmig (1 cm Durchmesser) aufgewickelt waren, in zwei gleiche Holzkästen gebracht und so angeordnet, daß die eine etwa 15 cm, die andere etwa 140 cm von der Röntgenröhre entfernt war. Durch einen Kupferdraht verbunden, lagen sie in einem Hauptstromkreis. An den Enden der Spiralen führten Drähte zu den entgegengesetzt geschalteten Spulen eines Differential-d'Arsonvalgalvanometers. Die Ausglei-
chung geschah durch Vorschaltwiderstände und Nebenschlüsse. Die Empfindlichkeit war so groß, daß das Galvanometer eine



Widerstandsänderung von $\frac{1}{10000}$ anzeigen mußte. Der Widerstand der beiden Spiralen betrug bei gewöhnlicher Temperatur 23,4 Ohm. Durch Erhitzen mit einem Strom von 1,06 Amp. stieg derselbe auf 45 Ohm, was einer Temperatur der Drähte von 450° entsprach. Die entwickelte Wärmemenge betrug 12,4 g Kalorien. Es zeigte sich jedoch keine Änderung, so daß man annehmen konnte, daß die Wärmeleitfähigkeit der Luft bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, wenn überhaupt, so doch um weniger als $\frac{1}{10000}$ sich ändern würde.

Es wurde benutzt: eine gute Röntgenröhre, ein Induktor von 60 cm Funkenlänge (Länge des Funkennebenschlusses 6,2 cm bei Kugeln von 1 cm Radius) und ein Quecksilberstrahlunterbrecher.

Die ganze Anordnung war auf Paraffin aufgebaut, da sich zeigte, daß ein ganz geringer Erdschluß durch eine elektrostatische Wirkung der Röntgenstrahlen einen Galvanometerausschlag zur Folge hatte. Induktor und Röhre waren mit einem abgeleiteten Drahtnetz umgeben.

Giessen, Physikal. Institut, Juni 1903.

(Eingegangen 10. Juni 1903.)

15. Über das Spektrum von Kalium; von Walter Ritz.

Das Spektrum von Kalium zeigt eine Anomalie, auf die schon Kayser und Runge¹⁾ aufmerksam gemacht haben. Während bei allen anderen Elementen die nach ihren Formeln vorausberechneten Linien wirklich aufgefunden werden konnten, schien die mit $\lambda = 5812,54$, $\lambda = 5832,23$ (Å.-E.) beginnende Nebenserie von K eine Ausnahme zu bilden. Der Ordnungszahl $m = 4$ sollte ein im Rot gelegenes Paar $\lambda = 6957,4$, $\lambda = 6985,4$ nach ihren Berechnungen entsprechen; in dieser Gegend konnten aber bisher keine K-Linien wahrgenommen werden.

In meiner Inaugural-Dissertation²⁾ habe ich auf Grund exakterer Formeln diese Serie aufs neue berechnet und für die fehlenden Linien die Wellenlängen 6936,4; 6964,7 angegeben. Die betreffende Serie erwies sich als erste Nebenserie; in ihrer unmittelbaren Nähe verläuft die zweite Nebenserie der das Paar 6911,2, 6938,8 angehört.

Die Vermutung lag nahe, daß bei der Unempfindlichkeit des Auges in dieser Spektralgegend die gewöhnlich benutzten Konkavgitter zu lichtschwach sein möchten. Versuche mit verschiedenen Lichtquellen und Apparaten führten in der Tat zur Auffindung einer schwachen Kaliumlinie in der betreffenden Spektralgegend. Als Lichtquelle erwies sich besonders günstig der von einer Akkumulatorenbatterie von 35 Volt gespeiste Bogen. Eine Linse entwarf auf dem Spalt des Spektralapparates ein *kleines* Bild des Bogens; das durch sechs Prismen zerlegte Licht wurde durch ein Fernrohr unter mäßiger Vergrößerung beobachtet. War metallisches Kalium³⁾ in den Bogen eingeführt und die Dampfdichte sehr groß, so erschien

1) H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1890.

2) W. Ritz, Göttinger Inaug. Diss. p. 60. Leipzig 1903.

3) Auch ameisensaures Kalium erwies sich als günstig.

neben dem bekannten Paar 6911, 6938 nach Seite der längeren Wellen eine bisher nicht beobachtete schwache, verbreiterte Linie, deren Zugehörigkeit zu K nach der Art ihres Erscheinens sehr wahrscheinlich war. Von hier bis zur Wellenlänge 7700 war keine weitere Linie sichtbar.

Wegen der Nähe der beiden von Kayser und Runge gemessenen Linien 6911, 6938 konnte die neue Linie auf diese als Normalen bezogen werden. Die Messung geschah durch Okularbeobachtungen mittels eines ebenen, auf ein Spektrometer von Krüss montierten Gitters. Die Trommeln der Mikroskope gestatteten die direkte Ablesung der Sekunden, und die Teilungsfehler des betreffenden kleinen Stücks des Kreises konnten direkt ermittelt und berücksichtigt werden. Das Gitter war ein auf Glas aufgetragener Celluloidabguß eines großen Rowlandschen Gitters, seine Lichtstärke bei 6900 sehr befriedigend.

Aus einer Reihe von Beobachtungen ergab sich der Winkel der roten Linien 6911,2, 6938,8 zu $5' 56''$; von letzterer Linie zur neuen fand sich $5' 30''$; hieraus folgt für die neue Linie

$$\lambda = 6964,4 \pm 0,5.$$

Die Rechnung nach meinen Formeln fordert, wie oben bemerkt, $\lambda = 6964,7$; die Übereinstimmung ist also eine ausgezeichnete und die Zugehörigkeit der neuen Linie zu K ist damit festgestellt.

Die zweite, voraussichtlich noch schwächere Linie des Paares müßte bei 6936,4 liegen, also ganz nahe bei der starken und ziemlich breiten Linie 6938. Es ist nur wenig Hoffnung, die beiden Linien durch Okularbeobachtungen zu trennen. Bei geringer Dispersion konnte schon 6964 wegen der blendenden Nähe von 6938 und 6911 nicht wahrgenommen werden, trotzdem die Verhältnisse immer noch günstiger sind wie bei 6936.

Zunächst befremdet die geringe Intensität der neuen Linie im Vergleich zu den benachbarten Linien der zweiten Nebenserie. Aber einerseits nimmt die Intensität mit abnehmender Ordnungszahl in der zweiten Nebenserie meist rascher zu als in der ersten; andererseits zeigt die Beobachtung, daß die Absorption in den äußeren Schichten des Bogens und die da-

durch bewirkte Selbstumkehr der Linie so groß sind, daß dieselbe manchmal ohne jeden hellen Rand als dunkler Streif auf schwachem kontinuierlichen Hintergrund erscheint und dann natürlich kaum zu sehen ist. Ähnliches war von Kayser und Runge schon bei anderen K-Linien beobachtet worden.

Hr. Lenard ¹⁾ hat kürzlich gefunden, daß die beiden Nebenserien von Li, Na von verschiedenen Schichten des Bogens ausgehen; sie müssen daher, nach Lockyers Methode untersucht, aus Linien von verschiedener Länge bestehen. Dies Resultat konnte bei Na bestätigt werden, bei K dagegen erschienen die Linien beider Nebenserien von derselben Länge. Die oben hervorgehobene starke Absorption in den äußeren Bogenschichten würde dieses Resultat vielleicht erklären; immerhin wird man schließen, daß eine Einteilung der Linien nach dem Ort ihrer Emission im Bogen, wie sie Hr. Lenard vorschlägt, nicht dieselbe Sicherheit besitzt, wie sie durch Beobachtungen im magnetischen Feld, verbunden mit der Rechnung, erreicht wird.

Bei Anwendung sehr geringer Dispersion konnte unter Umständen bei großer Dampfdichte das Aufleuchten von zwei wahrscheinlich zu K gehörigen Paaren zwischen 7120 und 7240 beobachtet werden, doch war eine Messung nicht möglich. Sie dürften dem nach Violett verbreiterten Na-Paar bei 5670 entsprechen.

Bonn, den 4. Juli 1903.

1) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 11. p. 636. 1903.

(Eingegangen 5. Juli 1903.)

16. Bemerkung
zu einer Arbeit des Hrn. A. Kalähne.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In der in diesen Annalen Band 11. p. 225. 1903 veröffentlichten Abhandlung „Schallgeschwindigkeit und Verhältnis der spezifischen Wärmen der Luft bei hoher Temperatur“ finden sich p. 230 und 231 die folgenden Sätze, welche sich auf die amtliche Prüfung eines Le Chatelierschen Thermoelementes durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt beziehen.

p. 230: „Aus der elektromotorischen Kraft wurde die Temperatur der heißen Lötstelle berechnet auf Grund einer Aichungstabelle der *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt*, welche das Element nach seinem Gebrauch durch Vergleichung mit einem ihrer Normalthermoelemente aichte . . .

Leider aber war, wie ich bald erkannte, die Aichung mit großen Fehlern behaftet.“

p. 231: „Die fehlerhafte Aichung in der Reichsanstalt war dadurch entstanden, daß das zur Vergleichung benutzte Holborn und Wiensche Normalthermoelement sich durch Aufnahme von Silicium etc. im Laufe der Zeit geändert hatte. Der schädliche Einfluß dieses Stoffes sowie auch der Flammengase war erst später erkannt und daher bei der Aichung nicht berücksichtigt worden.“

Diese Annahmen des Verfassers entsprechen nicht den Tatsachen. Das von Hrn. Kalähne benutzte Thermoelement — bezeichnet P.T.R. 505, geprüft von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Abteilung II, im Januar 1900 — ist mit *zwei Kopien* des Normalthermoelementes *N* von Holborn und Wien verglichen worden. Die Thermokraft dieser seit 1894 bez. 1898 im Gebrauch gewesenen Kopien ist aber, wie durch vergleichende Versuche zu verschiedenen Zeiten festgestellt wurde, innerhalb der Genauigkeit von etwa 5° unverändert geblieben. Durch die amtliche Prüfung ist also das von Hrn. A. Kalähne benutzte Element seinerzeit tatsächlich

an die seit Beginn (1894) bis zum 1. April 1901¹⁾ den Prüfungen zu Grunde gelegte Skala angeschlossen worden.

Daß diese ältere Skala²⁾ gegenüber der neueren Holborn und Dayschen³⁾ zu hohe Werte der Temperatur ergab, war der Reichsanstalt zur Zeit der Prüfung des in Betracht kommenden Elementes wohl bekannt⁴⁾, und es bedurfte in dieser Beziehung nicht erst eines besonderen Hinweises des Hrn. Kalähne. Deshalb wurde auch seinerzeit bei der Mitteilung der Prüfungsergebnisse die Bemerkung hinzugefügt:

„Nach neueren, noch nicht abgeschlossenen Versuchen sind die angegebenen thermoelektrischen Kräfte wahrscheinlich etwas zu erhöhen.“⁵⁾

Der Zusatz, daß die thermoelektrischen Kräfte zu erhöhen seien, befindet sich auf allen Prüfungsscheinen aus der Zeit, als die neueren gasthermometrischen Versuche noch im Gange waren. Ferner ist gelegentlich einer Nachprüfung des in Rede stehenden Elementes am 12. Juli 1902, also nach Einführung der Holborn und Dayschen Skala, im Begleitschreiben auf den Unterschied der Skalen durch den Satz hingewiesen worden:

„Die übrigen Abweichungen“ — nämlich abgesehen von einer geringfügigen Änderung in der Thermokraft des Elementes — „gegen die Angaben des früheren Prüfungsscheines sind dadurch zu erklären, daß die auf dem neuen Scheine stehenden Werte der Thermokraft auf die seit dem 1. April 1901 zu Grunde gelegte, von der früheren abweichende Temperaturskala bezogen sind.“

Von diesem Satze hat Hr. Kalähne geraume Zeit vor seiner Veröffentlichung Kenntnis gehabt.

1) Vgl. Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 1901; Zeitschr. f. Instrumentenk. 22. p. 149. 1902.

2) Vgl. L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 56. p. 395. 1895.

3) Vgl. L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. 2. p. 505. 1900.

4) Die Unterschiede beider Skalen sind schon aus der Arbeit von O. Lummer und E. Pringsheim (Ann. d. Phys. 3. p. 159. 1900) gelegentlich der Umrechnung ihrer Strahlungsmessungen auf die Holborn und Daysche Temperaturskala zu entnehmen.

5) Auf diese Bemerkung hätte auch Hr. Stevens in seiner Dissertation (Heidelberg 1900) Rücksicht nehmen müssen. Bei seiner abschließenden Arbeit (Ann. d. Phys. 7. p. 285. 1902) konnte er bereits die neue Temperaturskala zu Grunde legen.

(Eingegangen 20. Juni 1903.)

ngen

orn

war

nen

Be

ne

nge

chen

lein

hen

Zeit

ange

teda

der

den

a:

von

ntes

sind

nen

901

tur

vor

stalt

95. i

00.

von

ge

orn

er

ab

reite

77

77